

Dissertation zur Erlangung
des
Doktorgrades

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



Chirale
Hochleistungsfluoreszenzfarbstoffe
auf Basis der Perylenbisimide

Armin Pfreintner
aus
Kempten/Allgäu

2008

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet,

München, 20. November 2008

Dissertation eingereicht am 20. November 2008.

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

Mündliche Prüfung am 15. Dezember 2008

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2006 bis November 2008 unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Meinen besonderen Dank möchte ich Ihnen an dieser Stelle für die Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung in fachlichen Fragen, das entgegengebrachte Vertrauen und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum entgegenbringen.

Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich, trotz sehr engem Terminkalender, für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Vielen Dank auch an alle Mitarbeiter des Departments Chemie, die zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben. Hierbei sei insbesondere Frau Gertraud Käser und Herr Robert Eicher (mikroanalytisches Labor), Michael Gayer (Chemikalienausgabe), Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler (Kernresonanzspektroskopie), dem Team der Massenspektrometrie sowie den MitarbeiterInnen der Verwaltung und des Studentensekretariats für die reibungslose Kooperation bei organisatorischen Aufgaben gedankt.

Für die Anfertigung von UV/Vis- und Fluoreszenzspektren möchte ich Frau Birgit Bischoff danken. Dankend erwähnen möchte ich auch Herrn Xaver Kästele für die Hilfe bei den Messungen der CD-Spektren, Herrn Ralf Strasser für die Unterstützung bei den enzymatischen Umsetzungen sowie Wladimir Malakow, Albrecht Metzger, und Christian Rauhut vom Arbeitskreis Knochel.

Ein besonderes Dankeschön meinen Forschungspraktikanten Wolfgang Bauer, Jowita Humin, Florian Kniep, Maximilian Koppenwallner, Markus Oster und Andreas Walter, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Arbeitskollegen danke ich für das kollegiale und freundliche Betriebsklima. Speziell möchte ich mich bei meinem Laborkollegen Andreas Obermeier für die vielen fachlichen und privaten Diskussionen, auch außerhalb der Universität, bedanken. Andreas Esterbauer, Simon Kinzel, Jan Klitschke, Tim Pust und Andreas Walter meinen herzlichen Dank für das tolle Team, die gute Stimmung im Arbeitskreis und die geleisteten Korrekturarbeiten. Besonderer Dank gilt auch meinen ehemaligen Kollegen Jörn Büttner, Oswald Krotz und Maximilian Rauscher von denen ich viel lernen konnte und die mir, auch nach ihrer Promotion, immer wieder hilfreich zur Seite standen.

Mein größter Dank meiner Familie, vor allem an meine Eltern Ilse und Hans Pfreintner, die mir durch ihre große Unterstützung das Studium und die Promotion erst ermöglicht haben. Aber ganz besonders möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner lieben Frau Monika für ihre aufgebrachte Geduld, ihr Verständnis und ihre Unterstützung während der gesamten Promotion bedanken. Vielen Dank!

Armin Pfreintner

*Indem sich der Chef für eine Sache interessiert,
verleiht er ihr Wichtigkeit*

Cyril Northcote Parkinson (1909-93), brit. Historiker und Publizist.

Für meine Familie

Lea Carina und Monika

A. Allgemeiner Teil.....	1
A. 1 Einleitung.....	1
1.1 Farben und Farbstoffe.....	1
1.2 Perylenfarbstoffe	2
1.3 Sicherheitsmarkierungen mit chiralen Substanzen.....	4
A. 2 Problemstellung	5
B. Theoretischer Teil.....	7
B. 1 Chiroptische Untersuchungen bei Perylenfarbstoffen.....	7
1.1 Theoretischer Hintergrund.....	7
1.2 CD-Spektroskopie bei chiralen Perylenfarbstoffen.....	8
1.3 CD-Spektroskopische Untersuchungen chiraler Perylenfarbstoffe mit geändertem Farbsystem.	9
B. 2 Chirale bichromophore Perylenfarbstoffe durch Acetalbildung ...	14
2.1 Chirale bichromophore Silikone'	14
2.2 Synthese der Edukte	15
2.3 Chirale, aliphatische bichromophore Perylenfarbstoffe durch Acetalbildung	16
B. 3 Diazepinoperylene mit Metallglanz	28
3.1 Symmetrisch und unsymmetrisch substituierte chirale Perylenbisimide als Vorstufe für chirale Diazepino-Perylene.....	29
3.2 Chirale Diazepinoperylene	33
B. 4 Stabile chirale Metallglanzfarbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen	40
4.1 Achirale Metallglanzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide.....	40
4.2 Messung der Reflektivität.....	41
4.3 Racemische Metallglanzfarbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan- 1-olen	43
4.4 Enantioselektive Hydrierung	49
4.5 Racematspaltung chiraler Cyanessigsäuren und chiraler 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole	54
4.6 Synthese enantiomerenreiner 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole durch Verwendung chiraler Auxiliare	57

4.7	Synthese chiraler Metallglanzfarbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen mit hohem Enantiomerenüberschuss.....	63
B. 5	Chirale Metallglanzfarbstoffe aus reduzierten Aminosäuren	65
5.1	Synthese 2,2'-substituierter 2-Aminoethan-1-ole	65
5.2	Synthese chiraler Perylenbisimide aus 2,2'-substituierten 2-Aminoethan-1- olen	66
B. 6	Stabile chirale Metallglanzfarbstoffe aus 1,1'-substituierten 2- Aminoethan-1-olen	70
6.1	Verwendung reduzierter Alkyl-Cyanhydrine	70
6.2	Racematspaltung von 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen.....	74
6.3	Optisch aktive Cyanhydrine aus enzymkatalysierten Reaktionen.....	75
6.4	Synthese enantiomerenreiner Farbstoffe aus β -Hydroxy-Alkyl-Aminen.....	80
B. 7	Chirale Perylenfarbstoffe in Flüssigkristallanwendungen.....	82
7.1	Flüssigkristalle'	82
7.2	Chirale Flüssigkristalle.....	83
7.3	Liquid Crystal Induced Circular Dichroism (LCICD)	85
7.4	Liquid Crystal Induced Circular Dichroism (LCICD) bei chiralen Perylenfarbstoffen	85
B. 8	Fluoreszenz-Polarisation bei chiralen Metallglanzfarbstoffen	88
8.1	Fluoreszenz-Polarisation oder Fluoreszenz-Anisotropie.....	88
8.2	Theoretischer Hintergrund.....	88
8.3	Fluoreszenz-polarisation chiraler Perylenfarbstoffe im Festkörper	94
8.4	Interpretation der Festkörper-Polarisationsspektren.....	100
C.	Zusammenfassung	103
D.	Experimenteller Teil.....	107
D. 1	Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken.....	107
1.1	Allgemeine Hinweise und Arbeitstechniken	107
1.2	Trennverfahren	107
1.3	Gelpermeationschromatographie.....	108
1.4	NMR-Spektroskopie.....	108
1.5	Optische Spektroskopie	109
1.6	Massenspektroskopie.....	110
1.7	Elementaranalytik.....	111

1.8	Chirale Gaschromatographie	111
1.9	Schmelzpunktbestimmung	111
1.10	Röntgen-Kristallstrukturanalyse.....	112
1.11	Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel	112
D. 2	Synthesevorschriften und Analytik.....	113
2.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften und Herstellung von Standardlösungen	113
2.2	Synthese chiraler Perylenfarbstoffe für chiroptische Untersuchungen	117
2.3	Synthese aliphatischer Dialdehyde und chiraler Perylenbismide als Ausgangsverbindungen für chirale bichromophore Perylenfarbstoffe.....	122
2.4	Chirale bichromophore Perylenfarbstoffe durch Acetalbildung	126
2.5	Synthese von symmetrisch- und unsymmetrisch-substituierten chiralen Perylenbisimiden	145
2.6	Synthese chiraler Diazepinoperylene	153
2.7	Synthese racemischer Alkyl- und Aryl-Cyanessigsäureethylester.....	162
2.8	Synthese racemischer Alkyl-Cyanessigsäuren	168
2.9	Synthese racemischer Alkyl-2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole	171
2.10	Synthese chiraler BINAP-Katalysatoren.....	177
2.11	Enantioselektive Hydrierung von Cyanacrylaten.....	178
2.12	Racematspaltung racemischer Cyanessigsäuren mit Chinin	181
2.13	Racematspaltung von 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen	182
2.14	Synthese chiraler Auxiliare und Vorstufen für enantioselektive Synthesen	183
2.15	Enantioselektive Synthesen unter Zuhilfenahme chiraler Auxiliare	189
2.16	Synthese enantiomerenreiner 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole	194
2.17	Synthese symmetrischer Perylenbisimide aus racemischen 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen.....	196
2.18	Synthese symmetrischer chiraler Perylenbisimide aus Alkyl- 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen.....	205
2.19	Synthese von reduzierten Aminosäuren	210
2.20	Synthese symmetrischer Perylenbisimide aus reduzierten Aminosäuren und reduzierten Aminosäurederivaten.....	212
2.21	Synthese des Affinitätsharzes	227
2.22	Extraktion und Reinigung des Enzyms (<i>R</i>)-Oxynitrilase	230
2.23	Synthese racemischer Methyl-Alkyl-Keton- und Ethyl-Alkyl-Keton- Cyanhydrine	232

2.24	Synthese racemischer 1,1'-substituierter 2-Aminoethan-1-ole	234
2.25	Racematspaltung von 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen.....	238
2.26	Synthese enantiomerenreiner Cyanhydrine im Zwei-Phasen-System.....	240
2.27	Synthese enantiomerenreiner Methyl-Alkyl-Keton- und Ethyl-Alkyl-Keton- Cyanhydrine in wasserfreiem Diisopropylether	240
2.28	Synthese enantiomerenreiner 1,1'-substituierter 2-Aminoethan-1-ole	241
2.29	Synthese racemischer Perylenbisimide aus 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen	245
2.30	Synthese chiraler Metallglanzfarbstoffe aus enantiomerenreinen 1,1'-substituierten 2-Aminopropan-1-olen.....	253
E. Anhang		259
E. 1	Verwendete Abkürzungen und Einheiten	259
E. 2	Verwendete Feinchemikalien	261
E. 3	Abbildungsverzeichnis	263
E. 4	Tabellenverzeichnis	267
E. 5	Auflistung der nummerierten Verbindungen.....	268
E. 6	Lebenslauf	281
F. Literaturverzeichnis		283

A. Allgemeiner Teil

A. 1 Einleitung

1.1 Farben und Farbstoffe

Farben begleiten und beschäftigen den Menschen schon seit Urzeiten und dienten schon seit jeher als Zeichen des Ausdrucks, des ästhetischen Empfindens und der sozialen Stellung. Die ältesten Funde von menschlichem Gebrauch farbiger Pigmente stammen aus der Chauvet-Höhle in Frankreich und wurden auf ein Alter von bis zu 33000 Jahren datiert.¹ Neben den natürlich vorkommenden Pigmenten begann der Mensch auch bereits vor 5200 Jahren begehrte Pigmente selbst herzustellen. So wurde in der prädynastischen Zeit Ägyptens das „Ägyptisch Blau“ geschaffen und findet sich auf zahlreichen Kult-, Macht- und Herrschaftsgegenständen wieder, wie beispielsweise auf der Krone der Nofretete.² Natürliche organische Pigmente und Farbstoffe werden seit der Antike zum Färben von Textilien verwendet. So beherrschte der Mensch schon lange die Küpenfärbungen mit Indigo, antikem Purpur und Alizarin, auch als Türkisch Rot bekannt.³ Neben dem „modischen“ Aspekt der Textilfärbung spiegeln sich in den Farben von Gewändern seit jeher der Rang und die soziale Stellung in der Gesellschaft wieder. Brillante und tiefe Farben wie Purpur waren, auch wegen ihrer schweren Zugänglichkeit und ihres Preises, allein der herrschenden Gesellschaft und dem Klerus vorbehalten, wohingegen dem gemeinen Volk oftmals nur Erdfarben zur Verfügung standen.⁴ Diese Farbkennzeichnung von sozialen Schichten fiel erst langsam ab Mitte des 19. Jahrhunderts. Im Zuge der aufkeimenden chemischen Industrie wurden die natürlichen Farben langsam von billigen, synthetisch hergestellten Farbstoffen verdrängt und „Farbe“ war nun für fast alle Gesellschaftsschichten zugänglich und dient heute bei Textilien fast nur modischen Zwecken. Mit dieser Verfügbarkeit von Farbe und Farbstoffen und dem Fortschreiten in der chemischen Entwicklung erweiterte sich auch deren Einsatzgebiet. Neben den klassischen Anwendungen wie Textilfärbung, Malerei und die ästhetische Gestaltung unseres Alltags sind heutzutage auch viele technische Anwendungen nicht mehr ohne speziell angepasste Farbstoffe denkbar. Vor allem die so genannten „Funktionellen Farbstoffe“ werden durch gezielte Abwandlungen von gut bekannten Basisstrukturen in ihren Eigenschaften auf die in der Technik benötigten, speziellen Anforderungen zugeschnitten. Anwendungen finden solche „High-Tech-Farbstoffe“ etwa in Farbstofflasern, Solarkollektoren, als biochemische Marker oder Photoinitiatoren.

Solch eine Entwicklung von den klassischen Anwendungen hin zum funktionalisierbaren Farbstoff war bei der Klasse der Perylenfarbstoffe zu beobachten, die auch im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen.

1.2 Perylenfarbstoffe

Bereits 1913 erforschte M. Kardos die Grundlagen für die technische Synthese von Perylenpigmenten und -farbstoffen.⁵ Wegen der schlechten Löslichkeit wurden diese Farbstoffe jedoch anfangs nur als Küpenfarbstoffe für Textilien und dann später als Pigmente eingesetzt, bis erst 1959 das Potential als Fluoreszenzfarbstoff erkannt wurde.⁶

1.2.1 Lösliche Perylenfarbstoffe

Grundlage für diese Fluoreszenzfarbstoffe ist das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1**, was durch Umsatz mit primären Aminen in ein symmetrisch substituiertes Perylenbisimid überführt werden kann. Sehr gute Lösungseigenschaften von solchen Perylenbisimiden, folglich auch Perylenfarbstoffe genannt, in unpolaren Lösungsmitteln erhält man durch Einkondensation von, z. B., langkettigen *sek*-Alkylaminen, so genannten „Schwalbenschwanzresten“. Nachstehende Abb. 1 zeigt die Synthese von **S-13**ⁱ, einem gut löslichen und handhabbaren Perylenfarbstoff.⁷

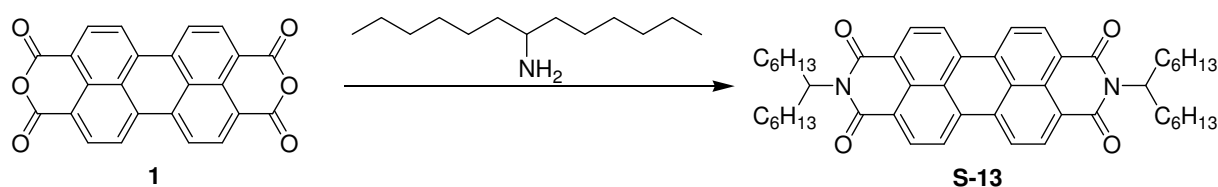


Abb. 1: Synthese von S-13 - Beispiel für einen gut löslichen Perylenfarbstoff.

Dieser **S-13**-Farbstoff zeichnet sich durch extrem hohe Lichtechtheit, einen hohen molaren Extinktionskoeffizienten, thermische Stabilität, chemische Beständigkeit, etwa gegen geschmolzenes KOH oder konzentrierte Schwefelsäure, und einer Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100 % aus.¹⁷

ⁱ *N,N'*-Bis-(hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

1.2.2 Funktionalisierte Perylenfarbstoffe⁸

Für den Einsatz von Perylenfarbstoffen als „funktioneller Farbstoff“ ist eine reaktive Stelle für eine Verknüpfung mit beliebigen Substraten erforderlich. Sie kann beispielsweise durch eine partielle Verseifung von **S-13** und Überführung in das *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **3**, **S-13-MIMA**ⁱⁱ, geschaffen werden, in welches anschließend beliebige primäre Amine einkondensiert werden können.

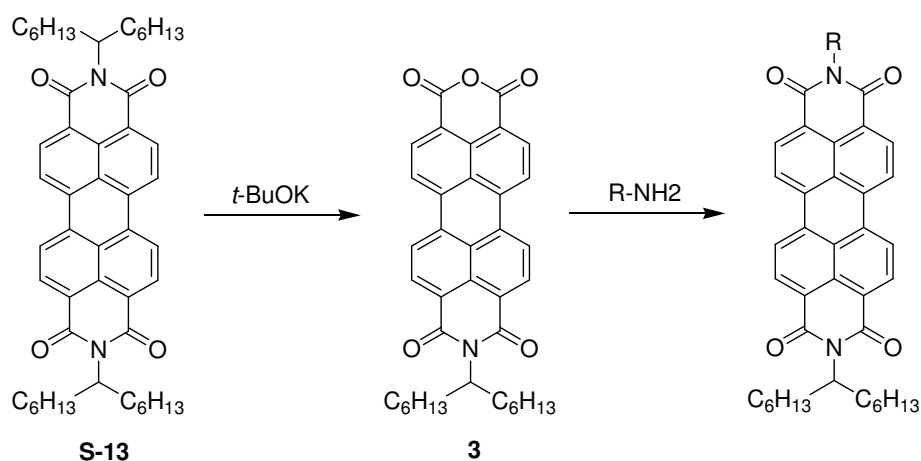


Abb. 2: Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe.

Eine direkte Darstellung von **3** durch Umsatz von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid **1** mit nur einem halben Äquivalent Amin gelingt nicht, da die Bildung des zweiten Imides schneller abläuft als die Bildung des Ersten. Deswegen muss der Umweg über die Verseifung des Bisimides gewählt werden.

So ist es gelungen verschiedene funktionalisierte Perylenfarbstoffe mit Ankergruppen zu synthetisieren, die sich zur Markierung von Aldehyden²⁵, Liposomen¹⁷ oder auch Hormonen²⁸ eignen.

ⁱⁱ MIMA: Mono-Imid-Mono-Anhydrid

1.2.3 Chirale Perylenfarbstoffe

Mit Hilfe von geeigneten chiralen Perylenfarbstoffen als Modellsubstanz ist es möglich, Ordnungsprinzipien und Abläufe in komplexen chiralen Strukturen nachzustellen und zu untersuchen. So wurde das achsenchirale 2,2'-Diamino-1,1'-binaphtyl mit zwei Perylenchromophoren zum chiralen Bichromophor umgesetzt, der das so genannte „Special Pair“ im Reaktionszentrum der Photosynthese nachbildet. Durch die chirale Anordnung der Chromophore zueinander resultiert ein starker Circulardichroismus, der sich zur Untersuchungen von intermolekularen Wechselwirkungen in solch einem Zentrum eignet.^{14,15}

Aber auch in der Technik wächst das Interesse an chiralen Farbstoffen, da es mit ihnen möglich ist, unverkennbare optische Effekte zu erzielen. Chirale Perylenfarbstoffe eignen sich, um die exzellenten Fluoreszenzeigenschaften sowie die hohe Stabilität mit chiroptischen Eigenschaften, die gezielt in den Chromophor induziert werden können, zu vereinen.^{13,23}

1.3 Sicherheitsmarkierungen mit chiralen Substanzen

Auf dem Markt der Sicherheitsmarkierungen haben sich schon seit Jahren optisch variable Markierungen etabliert. Sie ermöglichen zum einen eine schnelle und eindeutige Identifizierung von Wertgegenständen, wie etwa Banknoten, Pässen oder Markenprodukten und zum anderen erschweren sie die Fälschung eben dieser. Vor allem der technische Fortschritt bei Kopier-, Scan- und Drucktechniken führt zu Kopien, die in Qualität, Farbe und Auflösung kaum noch vom Original zu unterscheiden sind. Neben dem Schutz vor billigen Plagiaten sollen Verbraucher auch vor Fälschungen mit minderer Qualität geschützt werden, die vor allem im Bereich von Automobilteilen oder Medikamenten lebensgefährlich sein können.

Zu solch bekannten, optisch variablen, Sicherheitsmarkierungen zählen Folienelemente, wie Hologramme oder Pictogramme, die, je nach Blickwinkel, verschiedene Muster und Farbenspiele aufweisen. Diese, für jeden Verbraucher sichtbaren und leicht identifizierbaren, Markierungen können noch mit weiteren, für das menschliche Auge unsichtbaren, Merkmalen kombiniert werden. So vereint beispielsweise die Sicherheitsmarkierung tesa-Holospot[®] ein sichtbares, holographisches Element mit verdeckten Merkmalen, die auf mehreren Ebenen in den Polypropylenfilm geschrieben wurden und nur von geeigneten Lesegeräten identifiziert werden können.⁹

Eine weitere Möglichkeit für die Kombination von sichtbaren und unsichtbaren Sicherheitsmerkmalen ist der Einsatz von chiralen Substanzen, die auf flüssigkristallinen Materialien basieren können. Solche Markierungen mit chiraler Phase haben eine vom Betrachtungswinkel abhängige Farbigekeit und ver-

mögen reflektiertes Licht circular zu polarisieren. Dieses kann dann mit geeigneten Detektionssystemen eindeutig verifiziert werden.¹⁰

A. 2 Problemstellung

Aufgrund der chiroptischen Effekte chiraler Perylenfarbstoffe sowie den sich daraus ergebenden Möglichkeiten, diese mit weiteren optischen Eigenschaften der Perylenfarbstoffe zu verknüpfen, wurden für die vorliegende Arbeit folgende Ziele konzipiert:

- Synthese und Charakterisierung von chiralen Perylenfarbstoffen, deren Farbsystem, im Vergleich zu Standardperylenbisimiden, verändert ist. CD-Spektroskopische Untersuchungen dieser Farbstoffe sollen zeigen, ob sich chirale Informationen über den Akzeptor auf die lichtabsorbierende Einheit des Chromophors übertragen lassen.
- Darstellung chiraler bichromophorer Perylenfarbstoffe aus Perylenbisimiden mit chiralem Linker und *n*-Alkyl-Dialdehyden. Es soll der Einfluss der verwendeten Dialdehyde auf die Ordnungsvorgänge und die optischen Eigenschaften chiraler bichromophorer Perylenfarbstoffe untersucht werden und mit den besonderen optischen Eigenschaften chiraler bichromophorer Silikone^{22,23} verglichen werden.
- Synthese und Charakterisierung chiraler symmetrisch- und unsymmetrisch substituierter Perylenbisimide, die als Ausgangsmaterial für chirale Diazepinoperylene verwendet werden sollen.
- Synthese und Charakterisierung chiraler Diazepinoperylene aus geeigneten Vorstufen. Dabei soll der, von achiralen Diazepinoperylenen bekannte, Metallglanz^{28,29} mit den optischen Informationen des chiralen Perylenfarbstoffs kombiniert werden. Des Weiteren soll der Circular dichroismus chiraler Diazepinoperylene in Lösung untersucht werden.
- Synthese racemischer und möglichst enantiomerenreiner 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole als Ausgangsmaterial für chirale Metallglanzfarbstoffe.
- Darstellung chiraler, symmetrisch substituierter Perylenbisimide aus synthetisierten 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen, welche die beiden Merkmale stabilen Metallglanz und optische Information vereinen sollen.
- Darstellung chiraler, symmetrisch substituierter Perylenbisimide aus reduzierten Aminosäuren. Diese sollen im Anschluss auf ihre Metallglanz- und optischen Eigenschaften untersucht werden.
- Synthese racemischer und möglichst enantiomerenreiner 1,1'-substituierter 2-Aminoethan-1-olen als Ausgangsmaterial für chirale Metallglanzfarbstoffe.

- Darstellung chiraler, symmetrisch substituierter Perylenbisimide aus synthetisierten 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen, welche die beiden Merkmale stabilen Metallglanz und optische Information vereinen sollen.
- Anwendung von chiralen Perylenfarbstoffen in Flüssigkristallanwendungen. Dabei soll zum einen die Chiralität auf einen Flüssigkristall übertragen werden und zum anderen soll über den Flüssigkristall ein optischer Effekt in die lichtabsorbierende Einheit des Perylenchromophors induziert werden.
- Untersuchungen zur Fluoreszenzpolarisation von chiralen Perylenfarbstoffen im Festkörper. Dabei soll herausgefunden werden, ob die chirale Information über die chirale Anordnung im Festkörper auf das lichtabsorbierende Farbstoffsystem übertragen werden kann und diese mit der Messmethode der Fluoreszenzpolarisation detektiert werden kann.

B. Theoretischer Teil

B. 1 Chiroptische Untersuchungen bei Perylenfarbstoffen

1.1 Theoretischer Hintergrund

Für Standard-Perylenbismide, wie etwa **S-13**, zeigen quantenchemische Berechnungen, dass sowohl im HOMO als auch im LUMO an den Imidstickstoff-Atomen Knotenebenen vorliegen (vgl. Abb. 3).¹¹ Der Perylenchromophor lässt sich als einfaches Modell für das „Teilchen im Kasten“ betrachten.

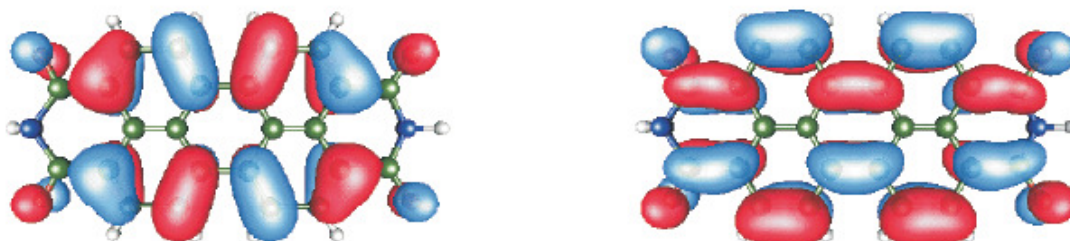


Abb. 3: Berechnete Molekülorbitale des Perylen-Chromophors. Links: HOMO (π_0, a_u), rechts: LUMO (π_0^*, b_g).

Dies hat zur Folge, dass Substituenten an den Imidstickstoffatomen elektronisch vom Chromophor entkoppelt und somit nicht an der Farbigkeit des Farbstoffes beteiligt sind. Es liegt außerdem eine reine π - π^* -Anregung des Farbstoffs vor.¹²

Für die optische Spektroskopie bedeutet dies, dass sich die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren solcher Perylenbisimide für verschiedene Substituenten in der Regel sehr stark ähneln, womit sich die Farbstoffe rein visuell nicht unterscheiden lassen.

1.2 CD-Spektroskopie bei chiralen Perylenfarbstoffen

Setzt man chirale, aliphatische Amine, entweder mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid **1**, oder mit **S-13-MIMA 3** nach der Standardvorschrift aus der Literatur¹³ um, so erhält man chirale symmetrisch- bzw. chirale unsymmetrisch-substituierte Perylenbisimide, wie in Abb. 4 beispielhaft gezeigt.¹³

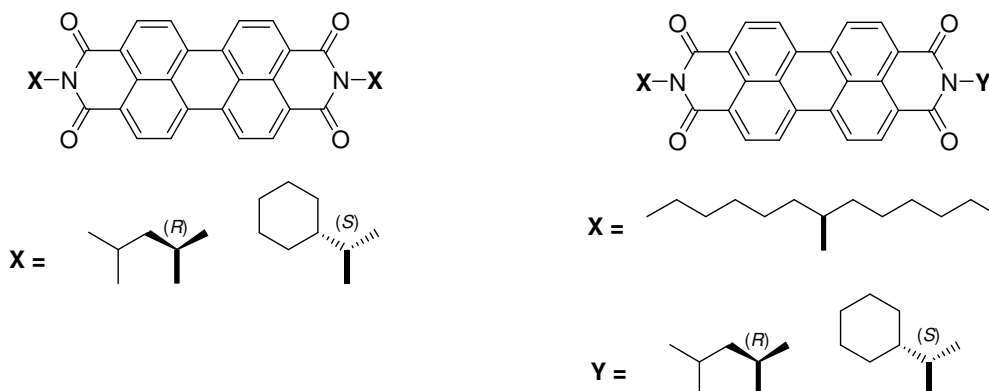


Abb. 4: Symmetrisch-substituierte chirale Perylenbisimide (links) und unsymmetrisch-substituierte chirale Perylenbisimide (rechts).

CD-Spektroskopische Untersuchungen solcher Perylenbisimide mit chiralen, aliphatischen Seitenketten zeigen trotz ihrer starken Farbigkeit keinen Effekt. Durch die reine π - π^* -Anregung resultiert nur ein sehr kleines magnetisches Übergangsmoment, so dass keine Kopplung der chiralen Information mit dem Elektronensystem erfolgt.

Möchte man bei Perylenfarbstoffen einen CD-Effekt erzeugen, so muss über ein magnetisches Moment die Chiralität mit einem zusätzlichen Mechanismus in die lichtabsorbierende Einheit induziert werden. Excitonenwechselwirkungen stellen hierfür einen geeigneten Weg dar. Allgemein werden Excitoneneffekte von Wechselwirkungen zwischen π -Systemen erwartet, wie dies auch bei chiralen Perylenfarbstoffen bestätigt werden konnte. Nachstehende Abbildung zeigt verschiedene chirale Perylenfarbstoffe, bei denen zwei π -Systeme miteinander wechselwirken und als Folge dessen ein CD-Effekt auftritt.^{13,14,15}

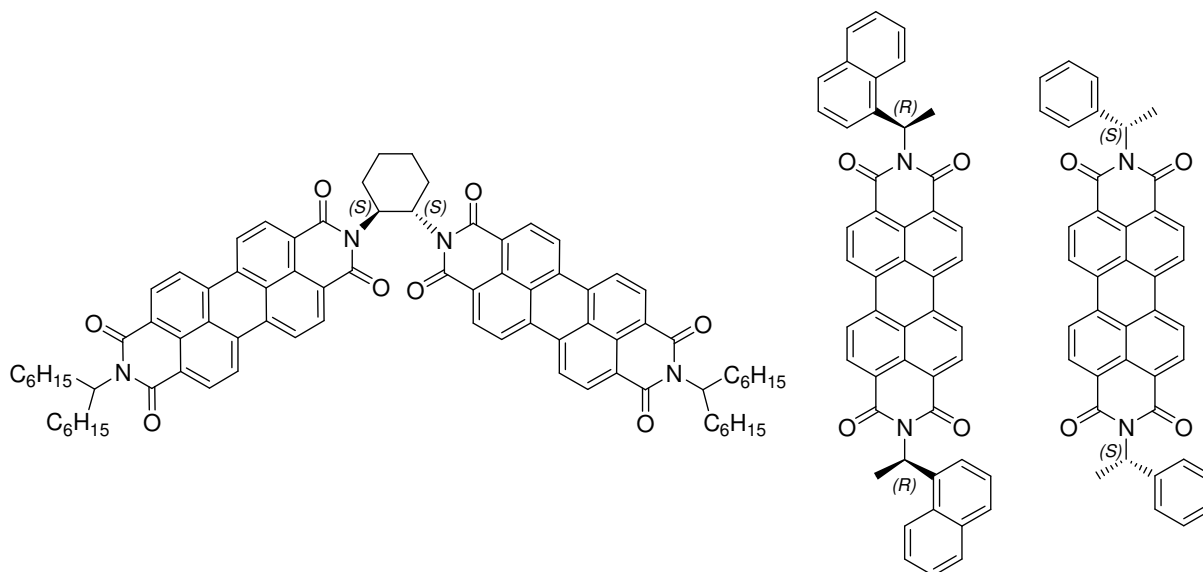


Abb. 5: Beispiele für chirale (bichromophore) Perylenfarbstoffe mit CD-Effekten.

1.3 CD-Spektroskopische Untersuchungen chiraler Perylenfarbstoffe mit geändertem Farbsystem.

Perylenfarbstoffe können nicht nur als „Teilchen im Kasten“ sondern auch als inverses König'sches Farbsystem interpretiert werden. Im normalen Farbstoff-System sind zwei terminale Donorgruppen über π -Systeme mit einem zentralem Akzeptor verknüpft (Donor- π -Akzeptor- π -Donor). Bei inversen Systemen sind die Donor- und die Akzeptorgruppen vertauscht.¹⁶

Bei den Perylenfarbstoffen fungierten die Carbonylfunktionen als Akzeptor, die für Donoreinheiten geeigneten Positionen am Perylenkern sind unsubstituiert.¹⁷ Diese Betrachtungsweise veranschaulicht Abb. 6:

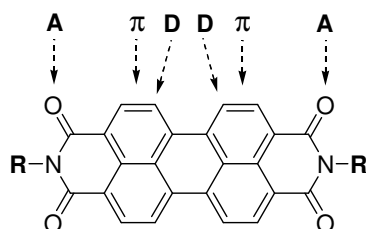


Abb. 6: Perylenfarbstoffe als inverses König'sches Farbsystem; A: Akzeptor; D: Donor.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Farbstoffsystem am Akzeptor geändert und an dessen direkter Umgebung ein chiraler Rest angebracht werden. Solche Perylenfarbstoffe unterscheiden sich in ihrer

Farbigkeit von den Standardperylenbisimiden. CD-Spektroskopische Untersuchungen sollen zeigen, ob sich eine derartige chirale Information über den Akzeptor auf den Chromophor übertragen lässt.

1.3.1 Synthese chiraler Perylenfarbstoffe mit veränderten Akzeptorsystemen

Eine Möglichkeit den Akzeptor und damit auch die Farbigkeit des Perylenfarbstoffs zu verändern ist die Carbonsäureimidstruktur durch vier Carbonsäureestergruppen zu ersetzen. So kann zum Beispiel ein, zu den Standardperylenbisimiden hypsochrom verschobener, Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetra-*iso*-butylester aus **1** durch Reaktion mit *iso*-Butylbromid und -alkohol erhalten werden.^{18,19}

Zur Darstellung eines chiralen „Tetraesters“ wurde Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid **1** mit DBU, (*S*)-(+)-1-Brom-2-methylbutan und (*S*)-(+)-2-Methylbutan-1-ol in Acetonitril erfolgreich zu Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetra-(*S*)-2-methylbutylester **2** umgesetzt.

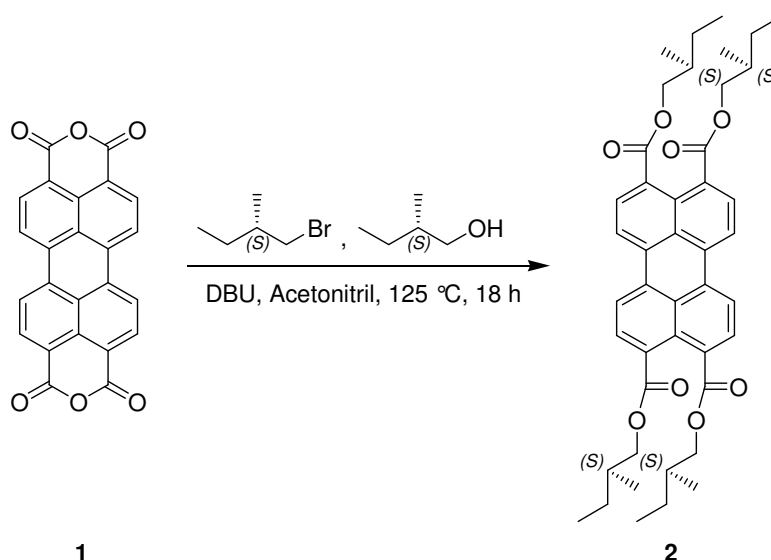


Abb. 7: Synthese von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetra-(*S*)-2-methylbutylester **2.**

Aus **S-13-MIMA 3** mit Ethylendiamin in Chinolin erhält man, unter anderem, ein Perylenamidinimid, bei dem eine Carbonyl-Akzeptorfunktion durch eine Amidinfunktion ersetzt wird.^{20,21}

Analog zu dieser Reaktion wurde ebenfalls **S-13-MIMA 3** mit (*R*)-(+)-1,2-Diaminopropan (Diaminoalanin) in Chinolin umgesetzt (vgl. Abb. 8). Es konnten das Perylenamidinimid **4** und der chirale bichromophore Perylenfarbstoff **5** aufgereinigt und vollständig charakterisiert werden. Eine weitere Oxidation analog zur Literatur erfolgt nicht.^{20,21}

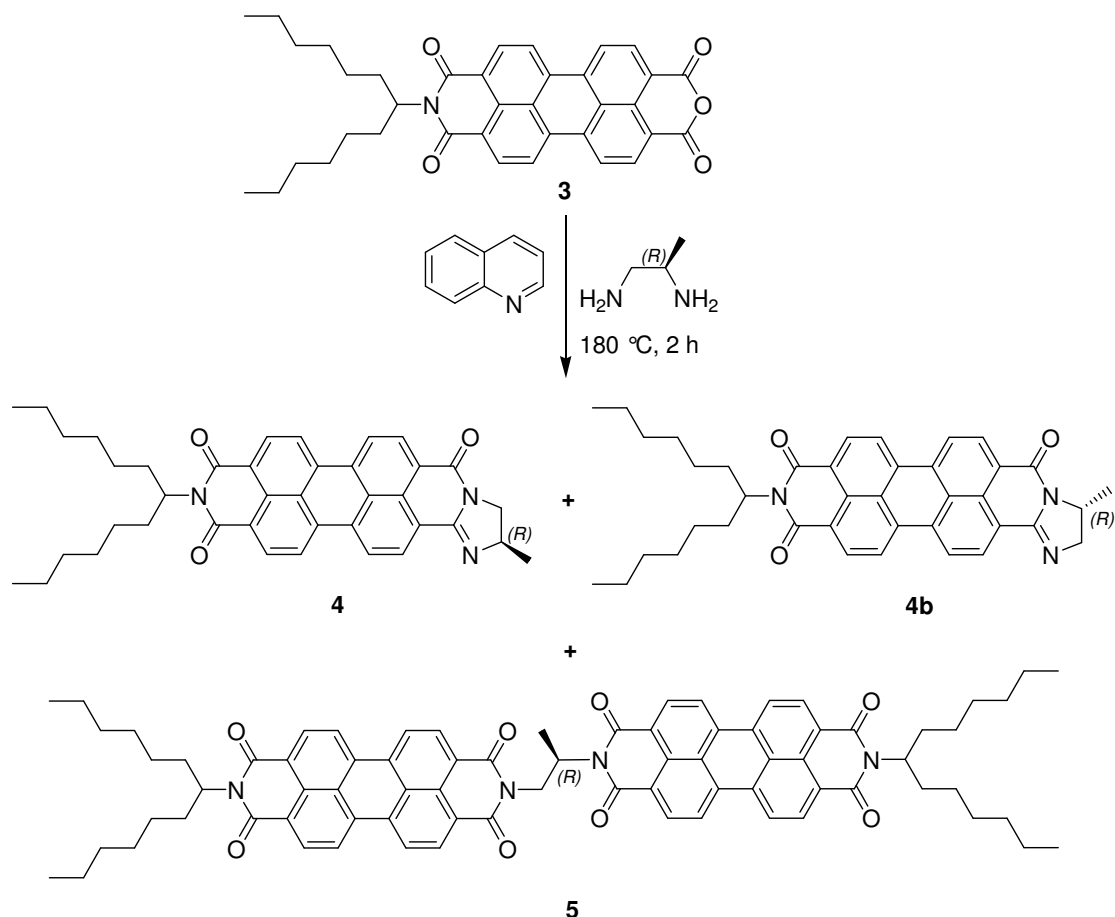


Abb. 8: Synthese des chiralen, gesättigten Perylenamidinimids **4**, **4b** und des chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffes **5**.

Eine Trennung der beiden Diastereomere **4** und **4b** war wegen der identischen R_f -Werte nicht erfolgreich. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten allerdings, dass sich mit 75-prozentiger Ausbeute hauptsächlich Farbstoff **4** gebildet hat. Allerdings konnte ein analog stärker ungesättigtes Perylenamidinimid, welches in der Literatur²¹ als weiteres Produkt der Reaktion von Ethandiamin mit **3** beschrieben ist, nicht gefunden werden. Dies wäre außerdem hier von wenig Interesse, da es nicht mehr chiral ist.

1.3.2 Optische Eigenschaften der chiralen Perylenfarbstoffe **2**, **4** und **5**

Das UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von Verbindung **2** (vgl. Abb. 9) ist im Vergleich zu Standardperylenbisimiden hypsochrom verschoben, zeigt aber die typische Perylenschwingsstruktur. In der Absorption treten Banden bei 445 und 472 nm und in der Emission bei 489 und 521 nm auf. Der Extinktionskoeffizient des chiralen „Tetraesters“ ist mit $38000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ jedoch deutlich geringer als bei den Standardperylenbisimiden.

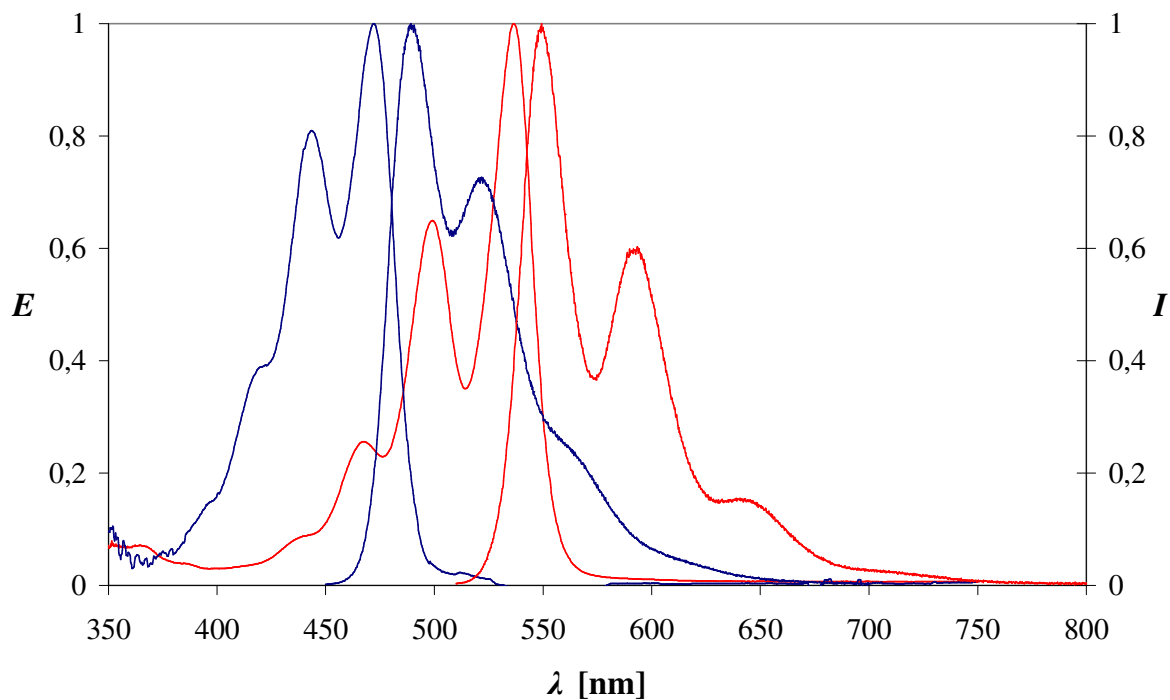


Abb. 9: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung **2** (blau) und der Verbindung **4** (rot).

Das UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von Verbindung **4** (vgl. Abb. 9) ist dagegen, im Vergleich zu Standardperylenbisimididen leicht bathochrom verschoben mit Banden in der Absorption bei 466, 500 und 537 nm und in der Emission bei 549 und 591 nm. Dagegen sind die Absorptions- und Emissionsspektren (ohne Abbildung) des chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffes **5** identisch mit denen der Standardperylenbisimide.

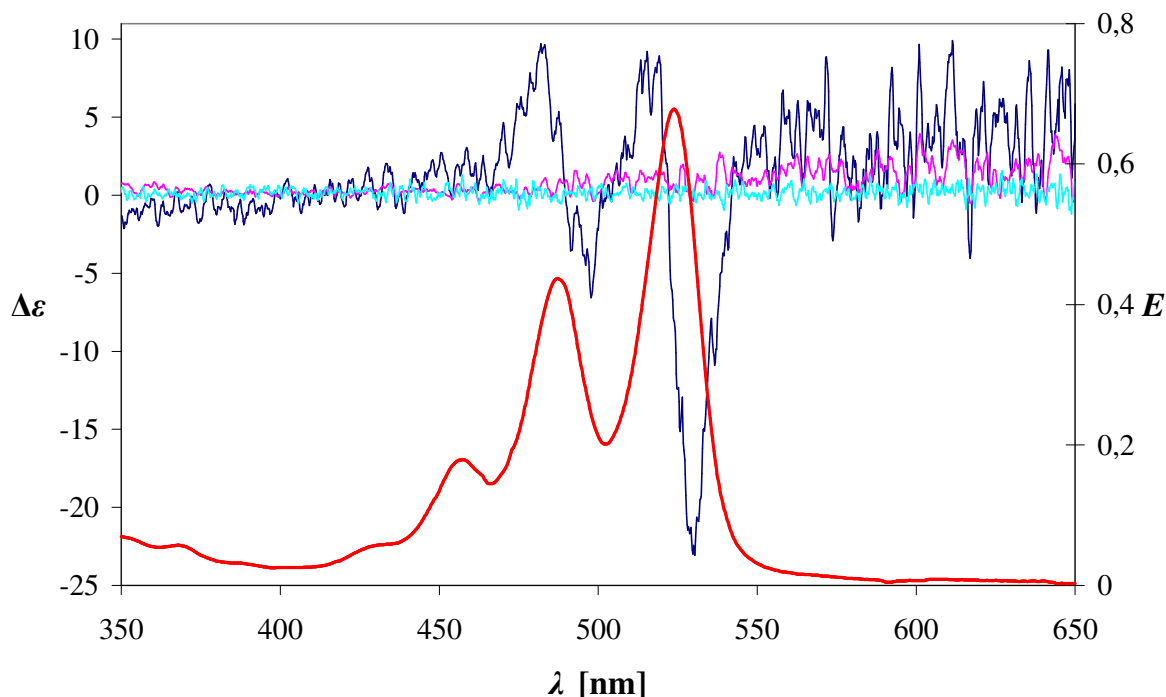


Abb. 10: CD-Spektren der Verbindungen 2 (türkis), 4 (rosa) und 5 (blau) und Absorptionsspektrum von Verbindung 5 (rot).

CD-Spektroskopische Untersuchungen ergaben für die chiralen Farbstoffe **2** (Abb. 10, türkise Kurve) und **4** (Abb. 10, rosa Kurve) keinen Effekt. Jedoch zeigt der chirale bichromophore Perylenfarbstoff einen deutlichen Effekt mit einem $\Delta\epsilon$ von +9 und -20, der in dieser Höhe nicht erwartet worden war. Somit zeigen auch chirale Perylenfarbstoffe mit verändertem Akzeptorsystem keine Übertragung der chiralen Information auf die lichtabsorbierende Einheit, es liegt also weiter nur ein reiner $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang vor. Das Anbringen der chiralen Information direkt am Akzeptor statt, wie bei den Perylenbisimiden, über eine Seitenkette an der Knotenebene des Imidstickstoffes bleibt ohne messbaren CD-Effekt.

Verknüpft man unterdessen zwei Perylenchromophore chiral miteinander, wie bei Farbstoff **5**, so tritt eine Excitonenwechselwirkung zwischen beiden π -Systemen auf, aus der ein CD-Effekt resultiert.

B. 2 Chirale bichromophore Perylenfarbstoffe durch Acetalbildung

2.1 Chirale bichromophore Silikone^{22,23}

In früheren Arbeiten wurden die Eigenschaften chiraler bichromophorer Silikone untersucht. Oswald Krotz setzte zu diesem Zweck Silikondialdehyde mit enantiomerenreinen und racemischen Linkern um, welche an Perylenbisimide gebunden waren. Dabei erhielt er, über eine Silikonkette verknüpfte, bichromophore Perylenfarbstoffe (vgl. Abb. 11).

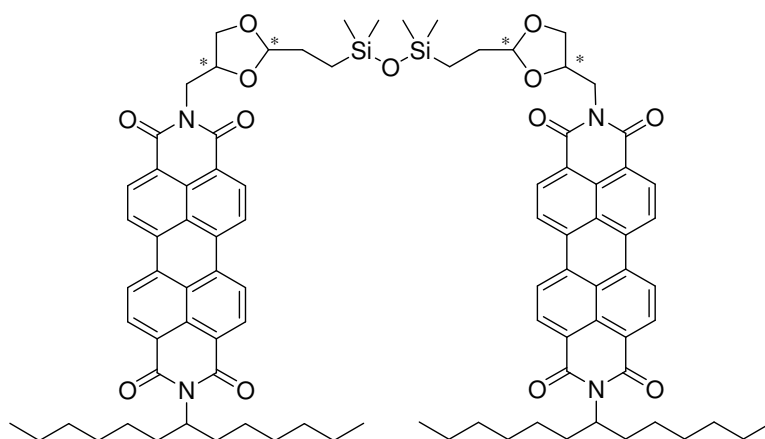


Abb. 11: Chirale bichromophore Silikone.

Dabei stellte sich heraus, dass die UV/Vis-Spektren der racemischen Bichromophore denen anderer monochromophoren Perylenbisimide entsprechen und demnach die beiden Chromophore nur wenig miteinander wechselwirken. Anders verhalten sich die Spektren der enantiomerenreinen Bichromophore. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine bathochrom verschobene, rötliche Fluoreszenz aus, welche durch Excitoneneffekte hervorgerufen wird. Somit sind die bichromophoren Silikone aus enantiomerenreinem Ausgangsmaterial bei gleicher Konzentration rein visuell von der *meso*-Form unterscheidbar. Ebenso zeigen die chiralen bichromophoren Silikone einen ausgeprägten CD-Effekt, welcher sich ebenfalls auf Excitonenwechselwirkung zurückführen lässt. Versetzt man ein aus den beiden Antipoden hergestelltes, künstliches Racemat mit einer katalytischen Menge an Säure, so wandelt sich das künstliche Racemat unter pseudo-erster Ordnung in die *meso*-Form des Bichromophors um.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, inwiefern diese Effekte auf die besonderen Eigenschaften der Silikonkette zurückzuführen sind und ob diese Effekte auch bei chiralen Bichromophoren aus aliphatischen Dialdehyden unterschiedlicher Kettenlänge auftreten.

2.2 Synthese der Edukte

2.2.1 Unsymmetrisch substituierte chirale Perylenbisimide mit zwei benachbarten Hydroxygruppen

Als Ausgangsfarbstoffe für die zu untersuchenden chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffe dienen, wie in den vorangegangenen Arbeiten,^{22,23} unsymmetrisch substituierte, chirale Perylenbisimide. Dazu wurde S-13-MIMA **3** mit 3-Amino-1,2-propandiolen, welche als Racemat sowie in (*R*)- und (*S*)-Konfiguration erhältlich sind, in einer Imidazolschmelze bei 135 °C zu den entsprechenden Perylenbisimiden umgesetzt.

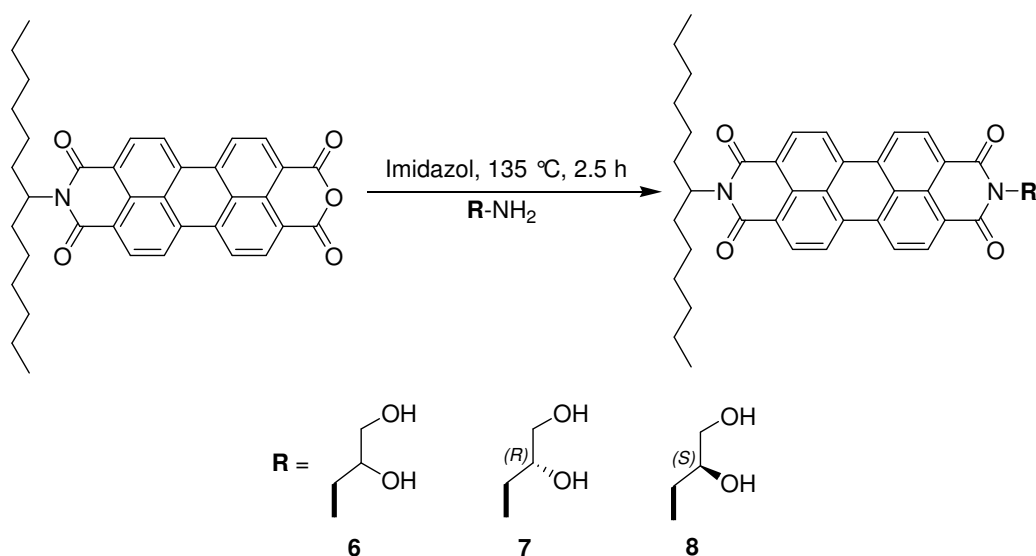


Abb. 12: Synthese unsymmetrisch substituierter chiraler Perylenbisimide **6**, **7** und **8** mit zwei benachbarten Hydroxygruppen in 1,2-Position.

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass sich diese Perylenfarbstoffe mit den beiden benachbarten Hydroxygruppen in 1,2-Position ebenfalls ideal zur Markierung von Aldehyden, wie etwa Acet- oder Benzaldehyd, eignen. Durch eine Kondensationsreaktion unter Wasserabspaltung bildet sich ein Acetal und diese ermöglicht so die Markierung eines Substrates mit einem Hochleistungsfluoreszenzfarbstoff.^{24,25}

2.2.2 Aliphatische Dialdehyde

Für die zu synthetisierenden chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffe wurden aliphatische Dialdehyde benötigt. Es sollten die käuflich erhältlichen Dialdehyde Ethandial (Glyoxal), Propandial, Butandial und Pentandial verwendet werden. Diese waren entweder als Lösung in Wasser oder als Tetramethoxyacetal erhältlich. Neben den zu erwartenden Bichromophoren mit „kurzen“ Ketten war für die Fragestellung speziell auch ein Bichromophor mit annähernd gleicher Kettenlänge wie der Bichromophor von Oswald Krotz²² von Interesse. Dieser langkettige Dialdehyd wurde mittels Ozonolyse aus Cyclododecen synthetisiert.²⁶

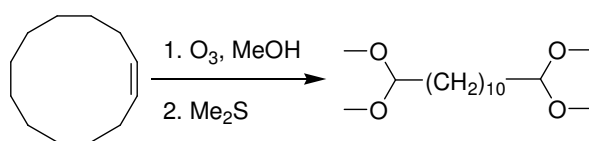


Abb. 13: Ozonolyse von Cyclododecen.

Es wurde, wie in der Literatur, in Methanol umgesetzt und somit sofort das Tetramethoxyacetal gebildet.

2.3 Chirale, aliphatische bichromophore Perylenfarbstoffe durch Acetalbildung

2.3.1 Darstellung der chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffe

Die aliphatischen Dialdehyde unterschiedlicher Kettenlänge wurden mit den chiralen Perylenfarbstoffvorstufen **6**, **7** und **8** unter Zusatz einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat umgesetzt. Aufgrund der hohen Molekulargewichte der Edukte wurden die Reaktionen nur im μmol -Maßstab durchgeführt. Dadurch konnte, wie sonst bei derartigen Reaktionen üblich, nicht mit einem Wasserabscheider gearbeitet werden, um das Gleichgewicht der Acetalbildung auf die Seite der Produkte zu verschieben. Stattdessen hat sich der Zusatz von wasserziehenden Reagenzien wie Magnesium- oder Natriumsulfat bewährt.

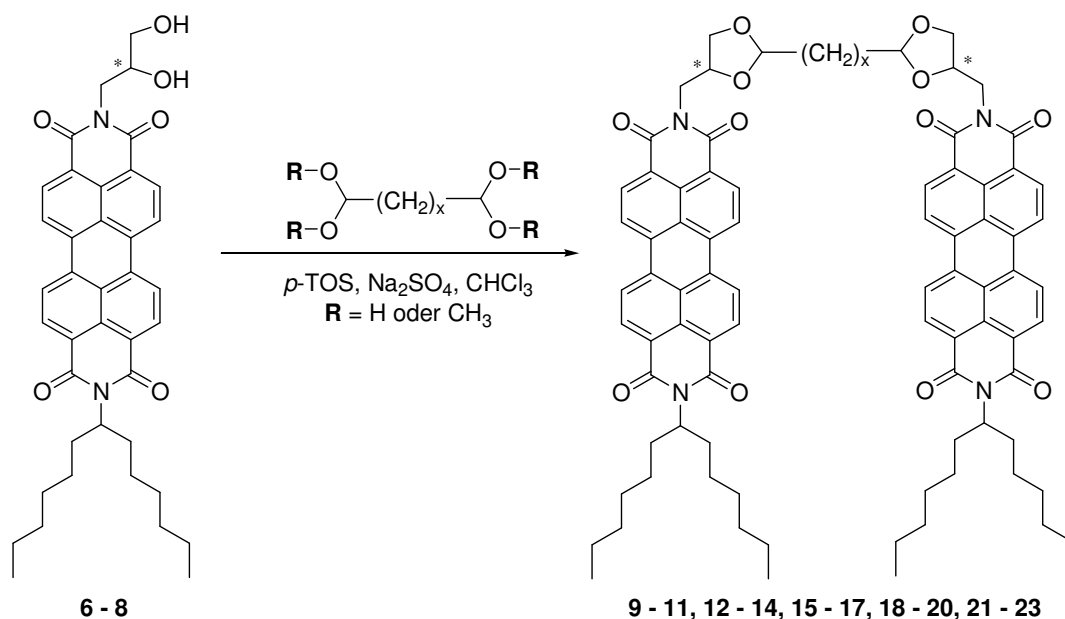


Abb. 14: Synthese der chiralen Bichromophore 9 bis 23.

Auf diese Weise konnten die in Tabelle 1 zusammengefassten chiralen, bichromophoren Perylenfarbstoffe synthetisiert werden.

Tabelle 1: Chirale, aliphatische bichromophore Perylenfarbstoffe.

	x =	Konfiguration an *	Ausbeute
9, 10, 11	0; Glyoxal	(<i>R,S</i>)/(<i>S,R</i>), (<i>R,R</i>), (<i>S,S</i>)	0 %
12, 13, 14	1; Propandial	(<i>R,S</i>)/(<i>S,R</i>), (<i>R,R</i>), (<i>S,S</i>)	~ 10 %
15, 16, 17	2; Butandial	(<i>R,S</i>)/(<i>S,R</i>), (<i>R,R</i>), (<i>S,S</i>)	~ 33 %
18, 19, 20	3; Pentandial	(<i>R,S</i>)/(<i>S,R</i>), (<i>R,R</i>), (<i>S,S</i>)	~ 38 %
21, 22, 23	10; Dodecandial	(<i>R,S</i>)/(<i>S,R</i>), (<i>R,R</i>), (<i>S,S</i>)	~ 65 %

Bei der Umsetzung der Perylen-Farbstoffvorstufen mit Ethandial (Glyoxal) konnte keine Umsetzung zum Bichromophor beobachtet werden. Wurde die Kettenlänge gesteigert, so erfolgte die zweifache Acetalbildung unter Ausbildung der gewünschten chiralen Bichromophore, zuerst in schlechten, später in moderaten Ausbeuten. Offensichtlich kann mit steigender Kettenlänge die Acetalbildung leichter erfolgen. Möglicherweise liegt dies daran, dass sich die weiter auseinander liegenden Chromophore weniger gegenseitig behindern. Der genaue Grund hierfür ist aber letztlich nicht bekannt.

Die Aufreinigung der Farbstoffe erfolgte mittels Säulenchromatographie mit basischem Aluminiumoxid als Festphase und mittels Mitteldruckchromatographie über feinem Kieselgel. Eine Zersetzung der Acetale auf dem leicht sauren Kieselgel konnte, im Gegensatz zu den chiralen bichromophoren Silikonem, nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zu den freien, sehr reaktiven Aldehyden, zeichnen sich die synthetisierten chiralen Bichromophore durch die, wie von anderen Perylenfarbstoffen bekannte, Lichtehtigkeit und Stabilität aus.

2.3.2 UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten chiralen Bichromophore sollen mit den bemerkenswerten spektroskopischen Eigenschaften der chiralen bichromophoren Silikone verglichen werden.

Wie schon unter B 2.1 kurz beschrieben, unterscheiden sich die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der racemischen Bichromophore von denen, welche aus enantiomerenreinem Material synthetisiert wurden. Es wurde gefunden, dass beim Umsatz von racemischen **6** zum bichromophoren Silikon ausschließlich die *meso*-Form bildet, also dass sich genau eine (*R*)-konfigurierte Perylen-Farbstoffvorstufe mit einer (*S*)-konfigurierten Perylen-Farbstoffvorstufe acetalisch zum Bichromophor verknüpft. Es resultierte ein gelb fluoreszierendes Material, dessen UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum denen anderer Perylenbisimide, wie etwa **S-13**, entspricht. Bei den racemischen Bichromophoren gehen sich also augenscheinlich die beiden Chromophore aus dem Weg und wechselwirken nicht miteinander.

Die aus enantiomerenreinen Perylen-Farbstoffvorstufen gebildeten bichromophoren Silikone verhalten sich völlig anders. Sie fluoreszieren nicht gelb, sondern rötlich, da die Fluoreszenz durch Excitonenwechselwirkungen bathochrom verschoben und im langwelligen Bereich intensiver ist. Offensichtlich wechselwirken die beiden Chromophore miteinander.

So lässt sich bei gleicher Konzentration rein visuell unterscheiden, ob der Bichromophor aus racemischer oder enantiomerenreinem Ausgangsfarbstoff vorliegt. Durch NOE-Messungen konnte gezeigt werden, dass das neu gebildete Stereozentrum in 2- und 2'-Position des Dioxolanringes (vgl. Abb. 15) im Verhältnis 1/3 zu 2/3 vorliegen, von dem bereits vorgegebenen stereogenen Zentrum und vom Perylenchromophor also eine optische Induktion ausgeht.

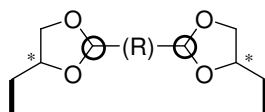


Abb. 15: Mit schwarzem Kreis gekennzeichnet: neu gebildete stereogene Zentren der Dioxolanringe.

Im Falle des (*R*)-Enantiomers bildete sich das neue Stereozentrum zu 2/3 in (*S*)-Konfiguration und zu 1/3 in (*R*)-Konfiguration.

NOE-Messungen der synthetisierten enantiomerenreinen Verbindungen **13** und **23** ergaben, dass das neu gebildete Stereozentrum ebenfalls im Verhältnis von 1/3 zu 2/3 vorliegt. Ein Einfluss der verschiedenen Kettenlängen auf das stereogene Zentrum konnte nicht festgestellt werden. Im Fall von Verbindung **13** konnte das Verhältnis direkt aus dem NMR-Spektrum abgelesen werden und bestätigt das Ergebnis. Bei Verbindung **23** sind die entsprechenden Signale vom Signal der α -CH der S-13-

Kette überlagert. In nachfolgender Abb. 16 sind die Signale des neu gebildeten stereogenen Zentrums an 2- bzw. 2'-Position des Dioxolanrings abgebildet.

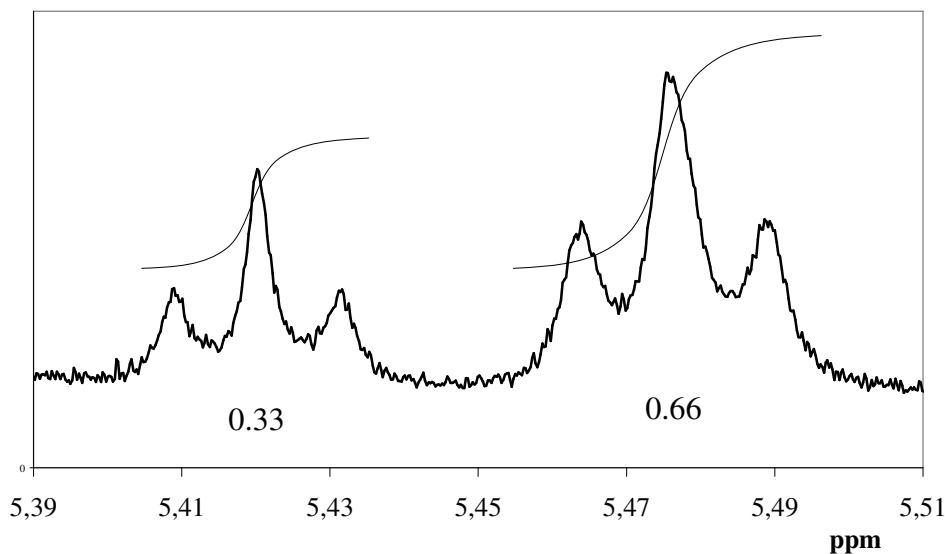


Abb. 16: Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von Verbindung 13; aufgespaltete Signale des neu gebildeten Stereozentrums in 2- bzw. 2'-Position des Dioxolanrings im Verhältnis 1/3 zu 2/3.

Ebenfalls konnte bei UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen das unterschiedliche Verhalten der enantiomerenreinen Bichromophore im Vergleich zu den racemischen Bichromophoren nachgewiesen werden. Für die *meso*-Form resultiert ebenfalls ein gelb fluoreszierendes, für die (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-Form ebenfalls ein rötlich fluoreszierendes Material. Auch im UV/Vis- Spektrum der *meso*-Form weist die zweite Perylenschwingsbande bei 490 nm einen geringeren Absorptionskoeffizienten als die der enantiomerenreinen Bichromophore auf und ähnelt damit dem Spektrum der Standard-Perylenbisimide. Auch die Fluoreszenzspektren der enantiomerenreinen Bichromophore sind bathochrom verschoben und im langwelligen Bereich intensiver, was den Eindruck der rötlichen Fluoreszenz bestätigt. Fluoreszenzanregungsspektren bei den verschiedenen Wellenlängen 535 nm, 577 nm und 623 nm zeigen ebenfalls eine geringere Intensität in der mittleren Perylenschwingsbande bei den *meso*-Verbindungen im Vergleich zu den Bichromophoren aus enantiomerenreinen Perylen-Farbstoffvorstufen.

Es finden also analoge Excitonenwechselwirkungen bei den (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-Formen statt. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Bichromophore **18**, **19** und **20** sind in Abb. 17 dargestellt. Der linke Einschub zeigt eine Vergrößerung der mittleren Perylenschwingsbande bei 490 nm und verdeutlicht den Unterschied der Absorptionen der enantiomerenreinen Bichromophore **19** und **20** im Vergleich zum racemischen Bichromophor **18**. Die Spektren der anderen Verbindungen verhalten sich ähnlich.

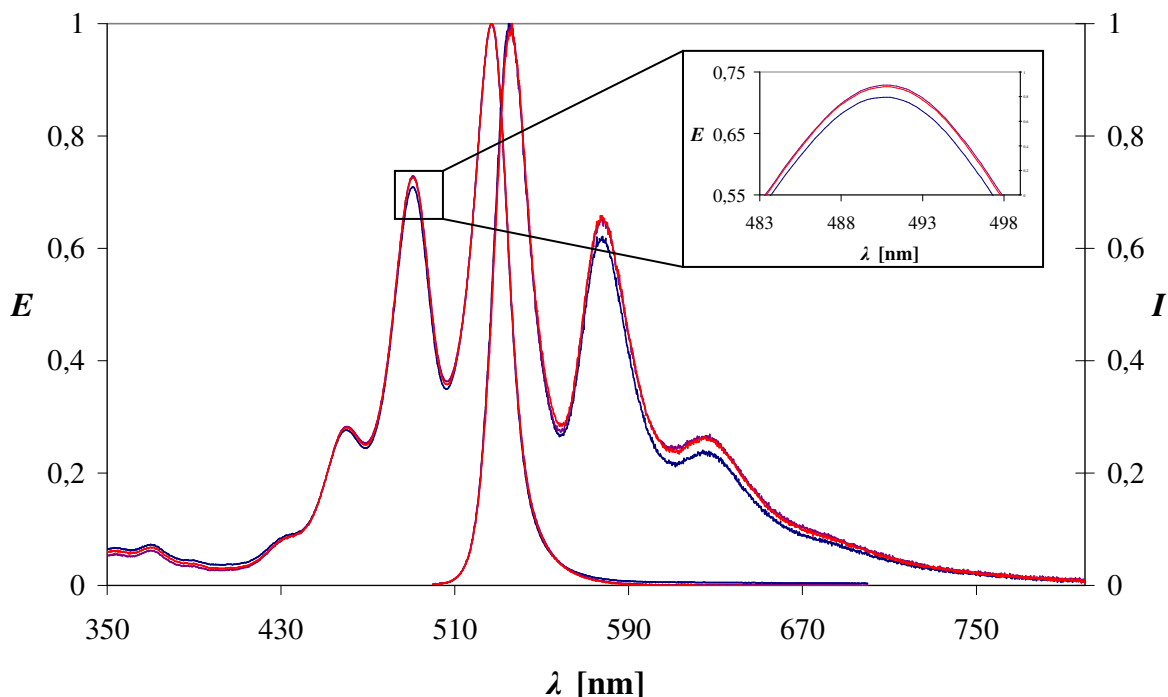


Abb. 17: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen 18 (blau), 19 (rosa) und 20 (rot); rechter Einschub: Vergrößerung der mittleren Perylschwingungsbande bei 490 nm.

Zusätzlich zu dem optischen Verhalten innerhalb einer, durch die Kettenlänge des Dialdehyds bedingten, Reihe war hier die Untersuchung des Verhaltens von chiralen Bichromophoren mit unterschiedlichen Kettenlängen möglich.

Auch bei diesem Vergleich stellt man eine starke Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Kettenlänge fest. In Abb. 18 sind die Absorptions- und Emissionsspektren aller (*S,S*)-konfigurierten chiralen Bichromophore abgebildet. So fällt der Extinktionskoeffizient mit steigender Kettenlänge von etwa 150000 für den Bichromophor aus Propandial auf etwa 110000 für den Bichromophor aus Dodecandial. Im Gegensatz dazu steigt die Intensität der Emission im längerwelligen Bereich bei steigender Kettenlänge stark an.

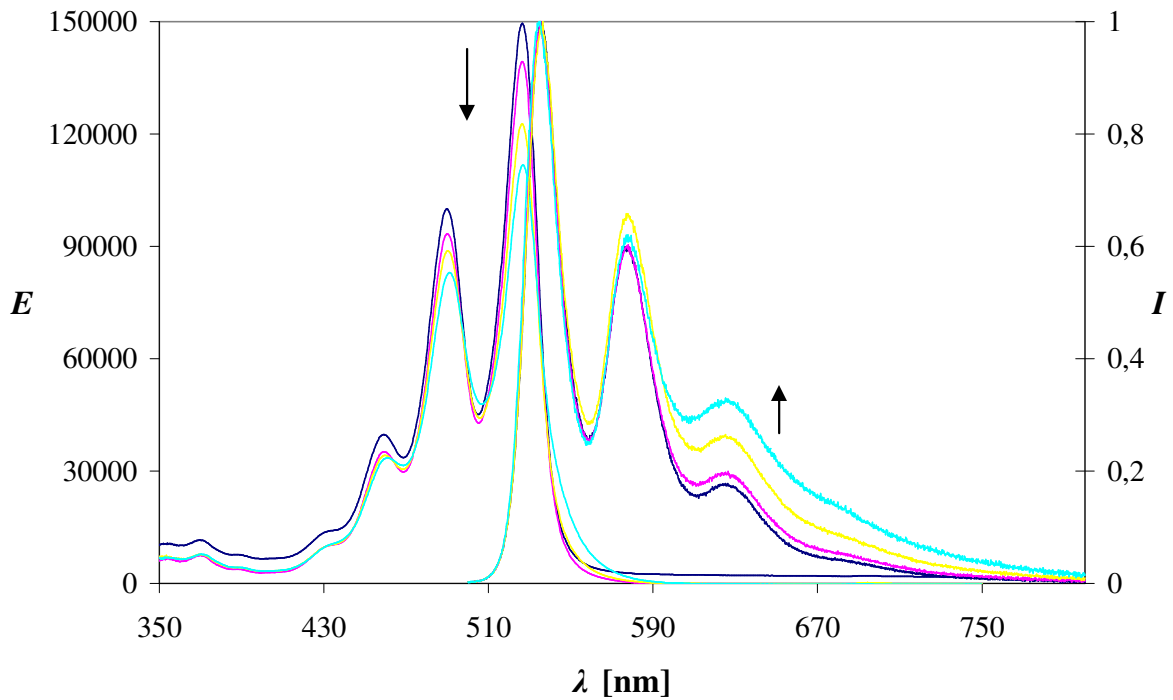


Abb. 18: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **14** (blau), **17** (rosa), **20** (gelb) und **23** (türkis).

Dieses Messergebnis ist auch rein visuell durch den stärkeren Roteindruck der Farbstoffe aus Dodecandial, **21** bis **23**, im Vergleich zu den Farbstoffen aus, z. B. Propandial, **12** bis **14**, sichtbar. In Abb. 19 sind von links nach rechts Lösungen gleicher Konzentration der chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffe nach steigender Kettenlänge abgebildet.



Abb. 19: Lösungen chiraler bichromophorer Perylenfarbstoffe; von links nach rechts: Bichromophore aus Propandial, Butandial, Pentandial und Dodecandial.

Eine Erklärung für die erhöhte Intensität der Fluoreszenz im Rotbereich könnte eine Anordnung von zwei Bichromophoren sein, wobei sich ein Chromophor in einen Bichromophor einschleibt. Bildlich könnte man sich diese Anordnung durch zwei verschränkte „U“ vorstellen (☺). Aufschluss sollte eine GPC-Messung bringen. Untersucht wurden die Bichromophore aus Dodecandial, **21** – **23**, und Farbstoff **19**. Die Messungen ergaben allerdings nur, dass die Farbstoffe als reine Bichromophore vorliegen und somit die Vermutung nicht bestätigt werden konnte.

Messungen der Fluoreszenzlebenszeit ergaben für den Farbstoff **19** sowie für die Farbstoffe **21** – **23** τ -Werte zwischen 4.09 und 4.17 ns. Somit ist die gemessene Zeit ähnlich lang wie für **S-13**, dessen Fluoreszenzlebenszeit 3.95 ns beträgt.¹⁷ Dies bedeutet, dass die Fluoreszenz nur von einem angeregten Zustand emittiert wird und somit die erhöhte Intensität der Fluoreszenz im Rotbereich nicht durch mehrere angeregte Zustände erklärt werden kann, die fluoreszieren. In den untersuchten chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffen emittiert somit nur ein einzelner Chromophor, ohne dass zuvor eine Energieübertragung auf den anderen Chromophor stattgefunden hat.

Zur kinetischen Untersuchung einer vermuteten säurekatalytischen Umwandlung eines künstlichen Racemates in die *meso*-Form wurde eine äquimolare Mischung aus **22** und **23** hergestellt. Diese Mischung weist die gleichen Spektren auf wie die reinen Antipoden, woraus ebenfalls geschlossen werden kann, dass die Excitonenwechselwirkungen intramolekular sind. Die Umwandlung in Verbindung **21** wird durch eine katalytische Menge von *para*-Toluolsulfonsäure gestartet und UV/Vis-spektroskopisch beobachtet.

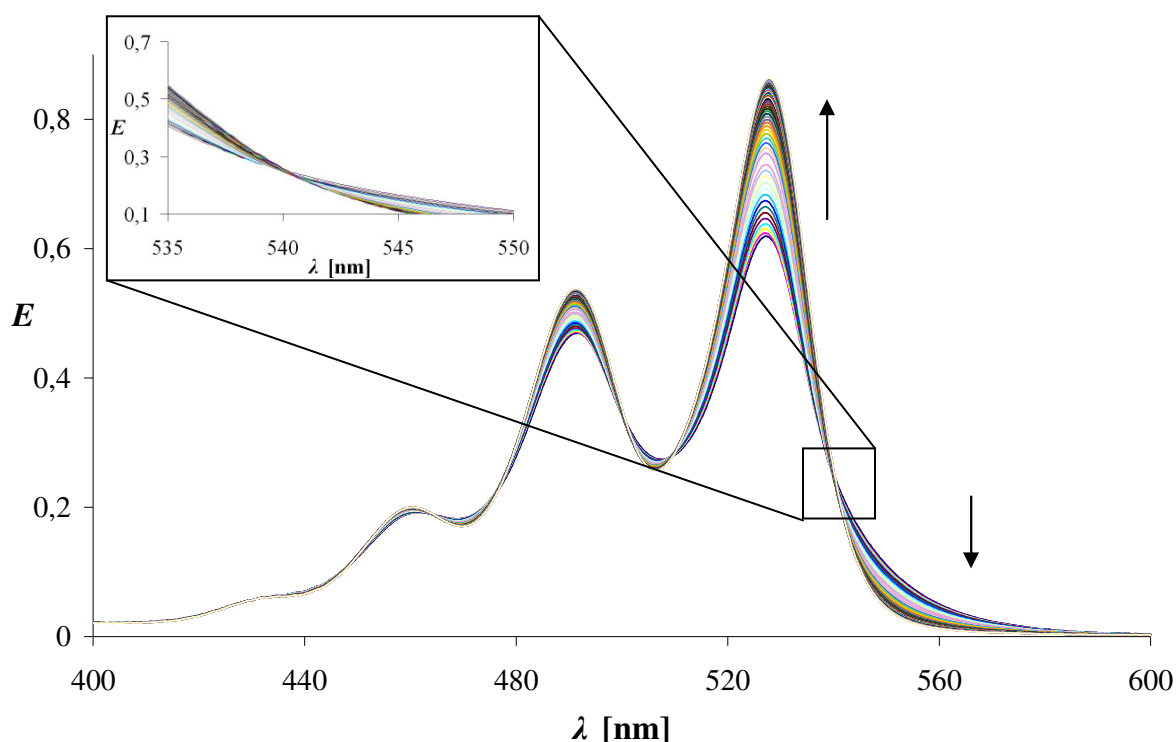


Abb. 20: Kinetikmessung der säurekatalysierten Umsetzung einer 1:1 Mischung aus **22** und **23** zu **21**; linker Einschub: Vergrößerung des isobestischen Punktes bei 541 nm.

Durch die Säurezugabe werden die Dioxolanringe geöffnet und nach einer Equilibrierung der Antipoden erneut geschlossen. Diese Umwandlung erfolgt nach pseudo-erster Ordnung und es wird ein isobestischen Punkt bei 541 nm beobachtet (vgl. Abb. 20, linker Einschub). Des Weiteren ist ein leichter bathochromer Shift von 527 nm, für die Mischung der enantiomerenreinen Farbstoffe **22** und **23**, nach 528 nm, für die *meso*-Form **21**, zu beobachten. Rein visuell gibt es einen Farbumschlag von einer roten Fluoreszenz hin zu einer gelben.

Offensichtlich nehmen die Chromophore in der gebildeten racemischen Form eine Anordnung ein, in der keine Excitonenwechselwirkungen erfolgen, wobei die Chromophoren in den enantiomerenreinen Verbindungen eine Anordnung einnehmen, bei der solch eine Wechselwirkung erfolgt. Dies ist bemerkenswert, denn in der racemischen Verbindung gehen sich die Chromophore aus dem Weg, obwohl sie durch die lange, flexible Alkylkette zwischen den Dioxolanringen die Möglichkeit hätten, „zurückzufalten“ und miteinander zu wechselwirken. Somit scheint eine Anordnung ohne Excitonenwechselwirkungen bevorzugt. Weshalb die Bichromophore aus enantiomerenreinen Perylenfarbstoffvorstufen dann diese Wechselwirkungen eingehen ist nicht bekannt, denn es kann ausgeschlossen werden, dass rein sterische Wechselwirkungen dafür verantwortlich sind, da die Endgruppen der flexiblen Ketten weit genug von einander entfernt sind.

2.3.3 Circular dichroismus bei chiralen, aliphatischen bichromophoren Perylenfarbstoffen

Nachdem bei den, in dieser Arbeit synthetisierten, bichromophoren Perylenfarbstoffen starke Excitonen effekte aufgetreten sind, wurde erwartet, dass die enantiomerenreinen Verbindungen **13**, **14**, **16**, **17**, **19**, **20**, **22** und **23** einen CD-Effekt zeigen, wie er bereits von den chiralen bichromophoren Silikonen bekannt ist.

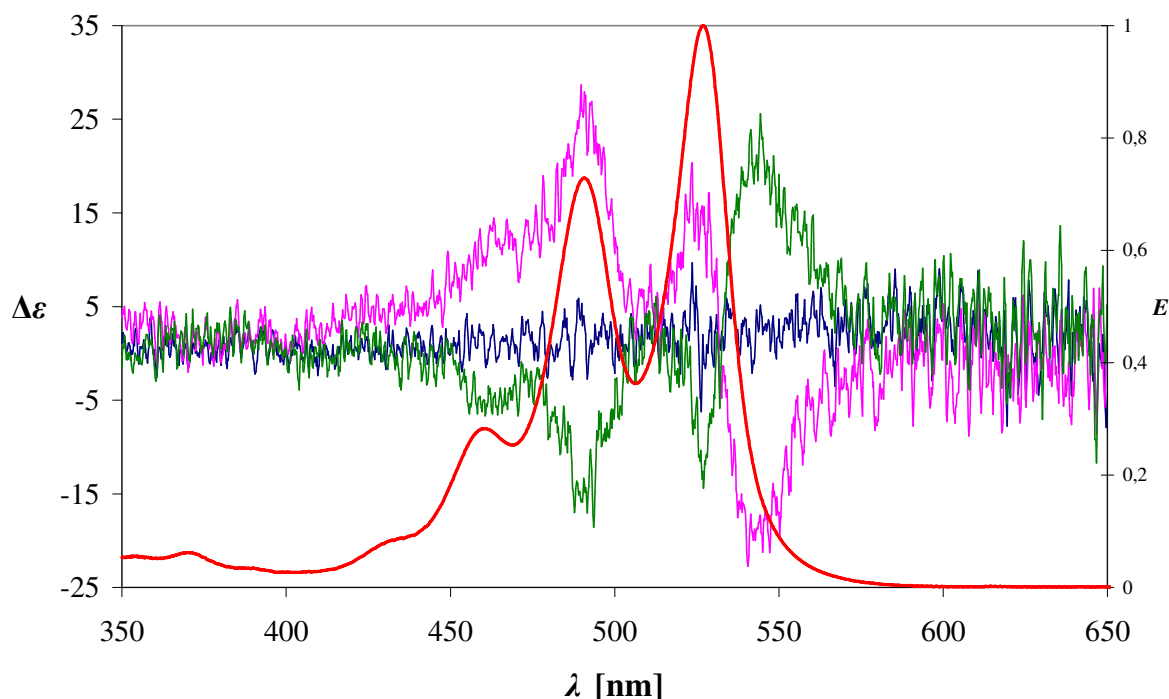


Abb. 21: CD-Spektren der Verbindungen **18** (blau), **19** (rosa) und **20** (grün) und Absorptionsspektrum von Verbindung **19** (rot).

In Abb. 21 sind die CD-Spektren der chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffe aus Pentandial gezeigt. Die racemische Verbindung **18** (blaue Kurve) zeigt, wie erwartet, keinen CD-Effekt. Dagegen zeigt Verbindung **19** (lila Kurve) einen ausgeprägten CD-Effekt mit $\Delta\epsilon = -22$ und Verbindung **20** (grüne Kurve) mit $\Delta\epsilon = +25$. Die CD-Spektren der Verbindungen **12 - 14** und **15 - 17** sind nicht aufgeführt, zeigen aber ähnlichen Verlauf wie in Abb. 21, nur mit etwas geringerem $\Delta\epsilon$ von etwa je ± 13 . Damit liegen die gemessenen $\Delta\epsilon$ in der Größenordnung der chiralen bichromophoren Silikone, jedoch ist die Orientierung der Chromophore gegenläufig. Über den CD-Effekt lässt sich deren Orientierung bestimmen, wobei sich für die (*R,R*)-konfigurierten Verbindungen **13**, **16** und **19** eine *P*-Konfiguration, also eine Rechtsschraube, und für die (*S,S*)-konfigurierten Verbindungen **14**, **17** und **20** eine *M*-Konfiguration, also eine Linksschraube, ergibt.

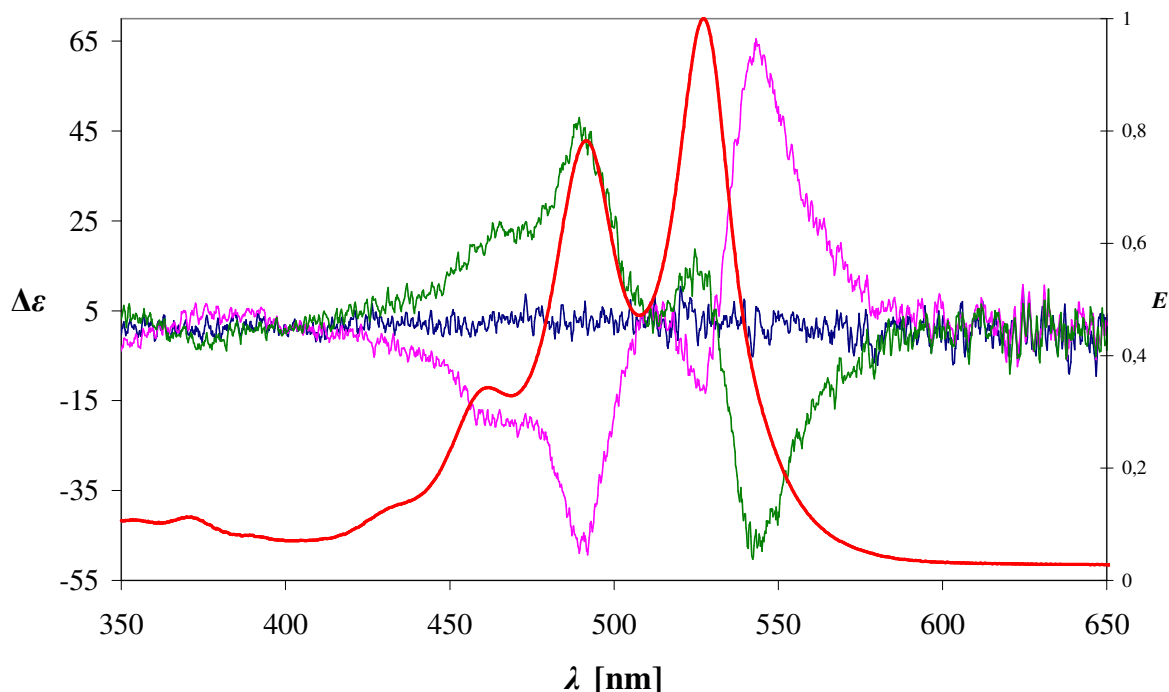


Abb. 22: CD-Spektren der Verbindungen **21** (blau), **22** (rosa) und **23** (grün) und Absorptionsspektrum von Verbindung **22** (rot).

Wird die Kettenlänge zwischen den Dioxolanringen auf zehn CH_2 -Einheiten erhöht, so dreht sich der CD-Effekt um und es wird die selbe Orientierung der Chromophore erhalten, wie sie bereits von den chiralen bichromophoren Silikonen bekannt sind. Die Chromophore „falten“ sich über die lange und flexible Alkylkette zurück. Dies bedeutet eine *M*-Konfiguration (Linksschraube) für die (*R,R*)-konfigurierte Verbindung **22** und eine Rechtsschraube (*P*-Konfiguration) für die (*S,S*)-konfigurierte Verbindung **23**. Allerdings sind die erhaltenen $\Delta\epsilon$ -Werte für die Verbindungen **22** und **23** im Vergleich um einen Faktor drei höher. Für **22** ergibt sich ein $\Delta\epsilon = +65$ und für **23** ergibt sich ein $\Delta\epsilon = -49$. Im Vergleich dazu lagen die $\Delta\epsilon$ der chiralen bichromophoren Silikone bei +16 bzw. -21. Durch die viel flexiblere, aliphatische Kette zwischen den beiden Perylenfarbstoffen scheinen sich die Chromophore besser zueinander orientieren zu können und damit eine höhere Excitonenwechselwirkung hervorzurufen als bei einer Silikonkette zwischen den Dioxolanringen.

Nachstehende Spektren zeigen noch mal deutlich das „Umdrehen“ des CD-Effektes bzw. der „Schraube“ bei den Verbindungen **22** und **23** im Vergleich zu den enantiomerenreinen Farbstoffen aus Propandial, Butandial und Pentandial.

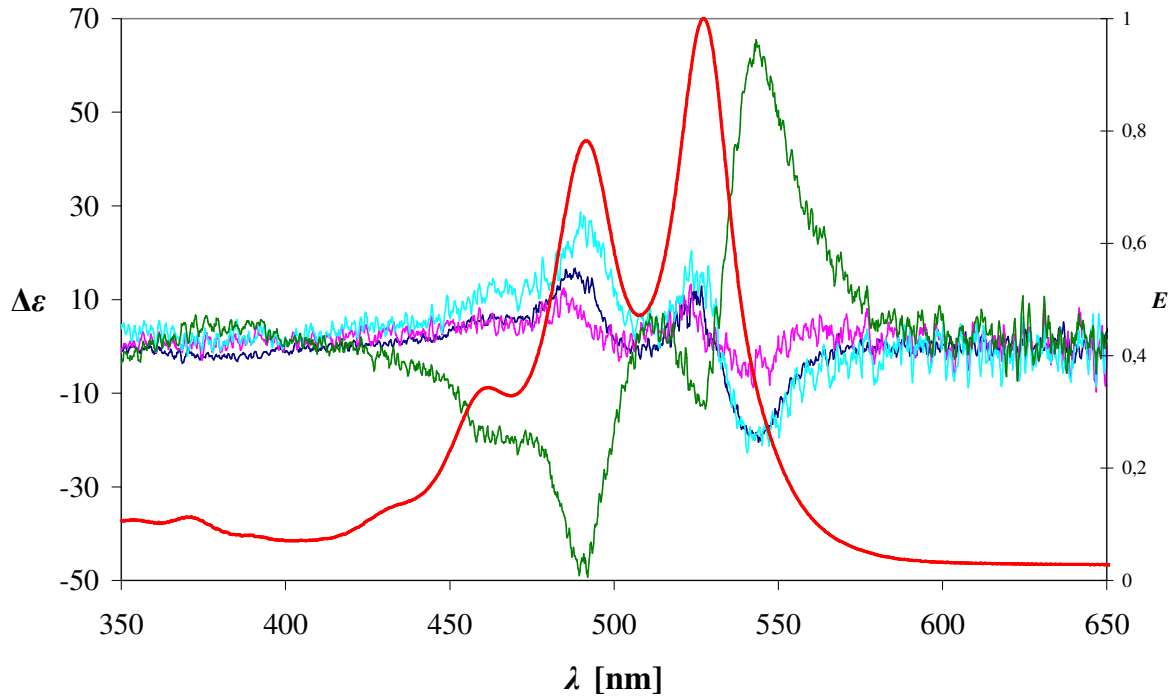


Abb. 23: CD-Spektren der Verbindungen 13 (blau), 16 (rosa), 19 (türkis) und 22 (grün) und Absorptionsspektrum von Verbindung 22 (rot).

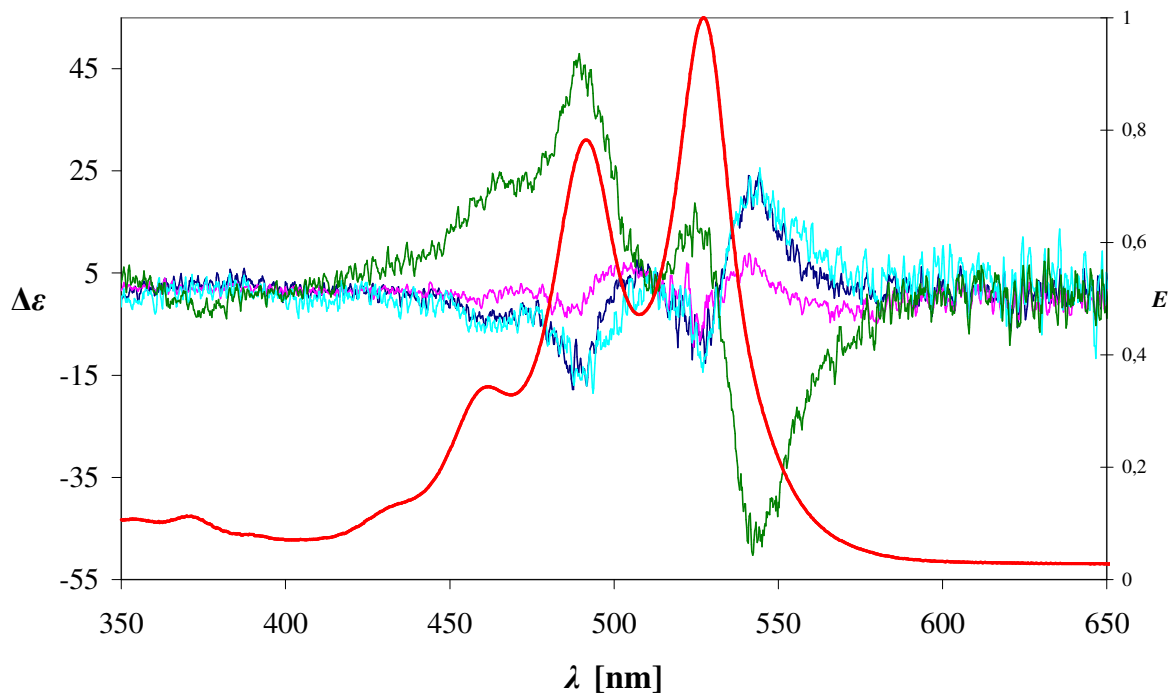


Abb. 24: CD-Spektren der Verbindungen 14 (blau), 17 (rosa), 20 (türkis) und 23 (grün) und Absorptionsspektrum von Verbindung 22 (rot).

Bei Abb. 23 und Abb. 24 wird auch noch mal das viel ausgeprägtere $\Delta\epsilon$ der Verbindungen **22** und **23** im Vergleich zu den Verbindungen **13** – **20**, ohne **15** und **18**, welche ja in der Größenordnung der chiralen bichromophoren Silikone liegen, deutlich. Die in Abb. 20 gezeigte säurekatalytische Umwandlung des künstlichen Racemates der beiden Antipoden in die *meso*-Form sowie die CD-Spektren aus den Abbildungen 21 bis 24 bieten Einblicke in die Ordnungsvorgänge größerer molekularer Strukturen. Des Weiteren sind diese Effekte auch interessant im Bereich von Sicherheitsmarkierungen, wie etwa in fälschungssicheren Tinten oder zur Detektion von Säuren.^{23,27}

B. 3 Diazepinoperylene mit Metallglanz

Im Rahmen der Dissertationen von Simon Kinzel und Andreas Obermeier²⁸ sind breitbandabsorbierende Fluoreszenzfarbstoffe entwickelt worden, welche im langwellig sichtbaren Bereich emittieren. Solche Farbstoffe sind zum Beispiel in Lichtsammelsystemen wie Fluoreszenz-Solarkollektoren einsetzbar.

Eine bathochrome Verschiebung bei Perylenfarbstoffen lässt sich erreichen, indem man zum einen das π -System in longitudinaler Richtung etwa zum Terrylen bzw. bis zum Quatterylen erweitert, oder wenn man den Perylenfarbstoff als inverses König'sches Farbstoffsystem betrachtet¹⁷ und die unbesetzten Donorpositionen in 1, 6, 7 und 12 mit Donor-Gruppen versieht.

Es ist mittels aromatischer Nitrile unter Einwirkung von Natriumamid unter Luftsauerstoff bei 160 °C gelungen, unter direktem Ringschluss einen siebengliedrigen Diazepinoring auszubilden. Je nach Einstellung der Konzentration von Natriumamid zu aromatischen Nitril zu Farbstoff kann der Mono-Diazepino- oder der noch weiter bathochrom verschobene Bis-Diazepino-Perylenfarbstoff erhalten werden.²⁹

Neben der stark bathochrom verschobenen und enorm breiten Absorption im sichtbaren Bereich, sowie der Emission im Rotbereich des sichtbaren Spektrums, zeichnet sich das achirale Mono-Diazepinoperylen, welches aus **S-13**, Benzonitril und Natriumamid synthetisiert wurde, durch einen starken bronze-metallischen Glanz aus.

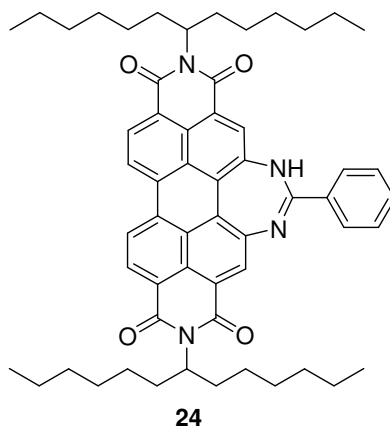


Abb. 25: **S-13 Mono-Diazepino-Perylenfarbstoff 23.**

Diese Metallglanzeigenschaft des Farbstoffes **24** aus Abb. 25 sollte im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden. Zum einen könnte es gelingen mit den geeigneten chiralen und enantiomerenreinen Perylenfarbstoff-Vorstufen sehr leicht die Fragestellung nach einem chiralen Metallglanzfarbstoff zu erfüllen und zum anderen sind chiroptische Untersuchungen dieser Farbstoffklasse von Interesse. Diese Farbstoffe weisen intramolekular innerhalb des Förster-Radius einen weiteren Chromophoren auf und

die Fragestellung wird, ergänzend zu B. 1, sein, ob und wie stark dieser mit dem Perylenchromophor und den chiralen Seitenketten wechselwirkt und ob die Farbstoffe infolge dessen CD-Effekte zeigen. Bislang sind nur Perylenfarbstoffe mit Chromophoren, welche direkt in longitudinaler Richtung des π -Systems stehen, untersucht worden, allerdings fehlen die chiroptischen Untersuchungen von Perylenfarbstoffen mit zusätzlichen Chromophoren, welche sich direkt in transversaler Richtung des π -Systems befinden.

3.1 Symmetrisch und unsymmetrisch substituierte chirale Perylenbisimide als Vorstufe für chirale Diazepino-Perylene

3.1.1 Symmetrisch substituierte chirale Perylenbisimide als Vorstufe für Diazepino- perylene

Die zu untersuchenden chiralen Diazepinoperylene sollten sich nur gering von der in Abb. 25 gezeigten Struktur unterscheiden, da von Farbstoffen ähnlicher Struktur dieselben herausragenden Metallglanzeigenschaften erwartet wurden.

Mit dieser Maßgabe wurden die symmetrisch substituierten Perylenbisimide **25** - **27** aus den chiralen Aminen 2-Aminoheptan, (*S*)-(+)-2-Aminoheptan und (*R*)-(-)-2-Aminoheptan durch Umsatz nach Standardvorschrift mit Perylentetracarbonsäurebis-anhydrid **1** bei 135 °C in einer Imidazolschmelze synthetisiert.

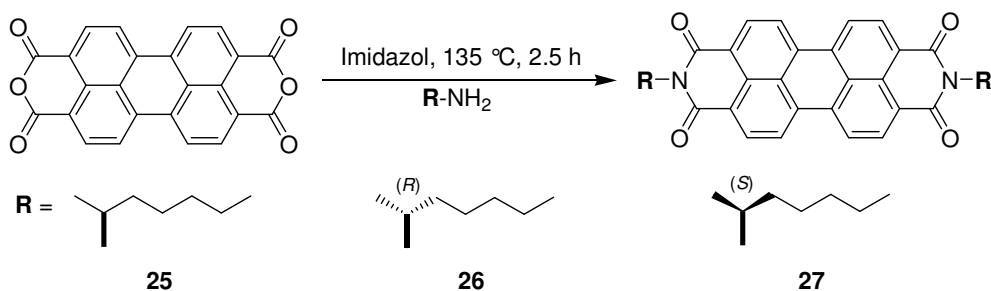


Abb. 26: Symmetrisch substituierte chirale Farbstoffe **25** - **27** aus 2-Aminoheptan.

Die neuen Perylenfarbstoffe wurden säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt und vollständig charakterisiert.

Die Absorptionsspektren zeigen die für Perylenbisimide typischen Banden bei 460, 490 und 528 nm und in der Emission das Emissionsspektrum von Standard-Perylenfarbstoffen mit Banden bei 534 und

575 nm. Untersuchungen am CD-Spektrometer ergeben, wie erwartet, weder für den racemischen noch für die enantiomerenreinen Farbstoffe einen Effekt.

3.1.2 Untersuchungen zum Metallglanz der Farbstoffe **25**, **26** und **27**

Die enantiomerenreinen Farbstoffe **26** und **27** zeichnen sich bereits durch leichten metallischen Glanz aus, was so nicht zu erwarten war. Die verwendeten Reste gleichen weder dem Rest mit Trialkylmuster^{19,30} noch dem in der Literatur verwendeten 2,2' substituierten 3-Aminopropan-1-ol.^{31,32} Da nur die beiden enantiomerenreinen Farbstoffe metallischen Glanz aufweisen und der Racemische, wie erwartet, als roter Feststoff vorliegt, wird vermutet, dass sich der günstige Packungseffekt im Festkörper auf die enantiomerenreinen Reste zurückführen lässt.

Da den Farbstoffen die freie Hydroxygruppe zur Stabilisierung der Chromophore im Festkörper fehlt, wurde die „Reibechtheit“ des Metallglanzes in einem Achatmörser getestet. Auch der verriebene Farbstoff zeigt metallischen Glanz, welcher im Mörser über mehrere Wochen stabil war.

Die beiden enantiomerenreinen Metallglanzfarbstoffe **26** und **27** wurden in einem Varian Cary 5000 mit einer Ulbrichtkugel auf ihr Reflektionsvermögen untersucht (vgl. auch B.4.2) und mit dem racemischen Farbstoff **25** verglichen.

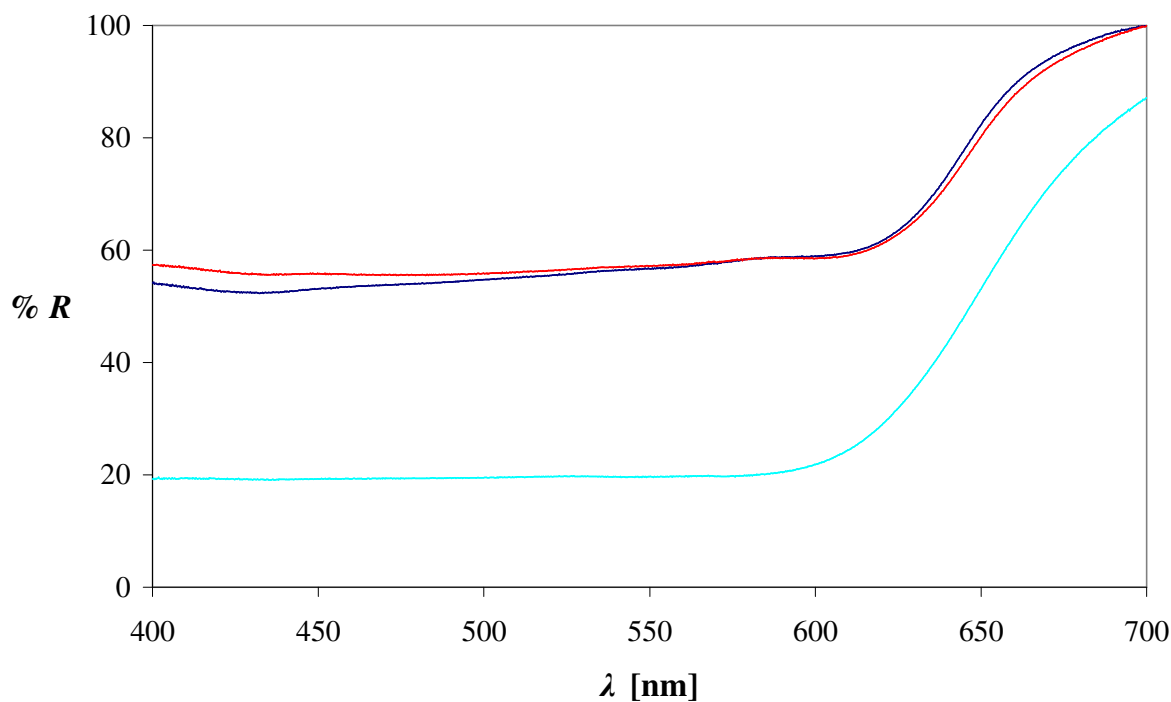


Abb. 27: Reflektionsspektren der symmetrischen Perylenbismide **25** (türkis), **26** (blau) und **27** (rot).

Das Reflektionsspektrum aus Abb. 27 bestätigt den visuellen Eindruck. Die beiden Farbstoffe **26** und **27** aus enantiomerenreinem 2-Heptylamin zeigen eine hervorragende Metallglanzeigenschaft, wohingegen Farbstoff **25** fast keine Reflektion zeigt. Das Reflektionsvermögen der synthetisierten Farbstoffe ist vergleichbar mit den bereits aus der Literatur bekannten Perylen-Pigmenten mit Metallic-Effekt.^{31,32}

3.1.3 Unsymmetrisch substituierte chirale Perylenbisimide als Vorstufe für Diazepinoperylene

Neben den symmetrisch substituierten chiralen Perylenbisimiden sollten auch unsymmetrisch substituierte chirale Perylenbisimide als Vorstufe für Diazepinoperylene synthetisiert werden. Dazu wurde **S-13-MIMA 3** mit einem chiralen Amin in einer Imidazolschmelze bei 135 °C zu den entsprechenden Perylenbismiden umgesetzt:

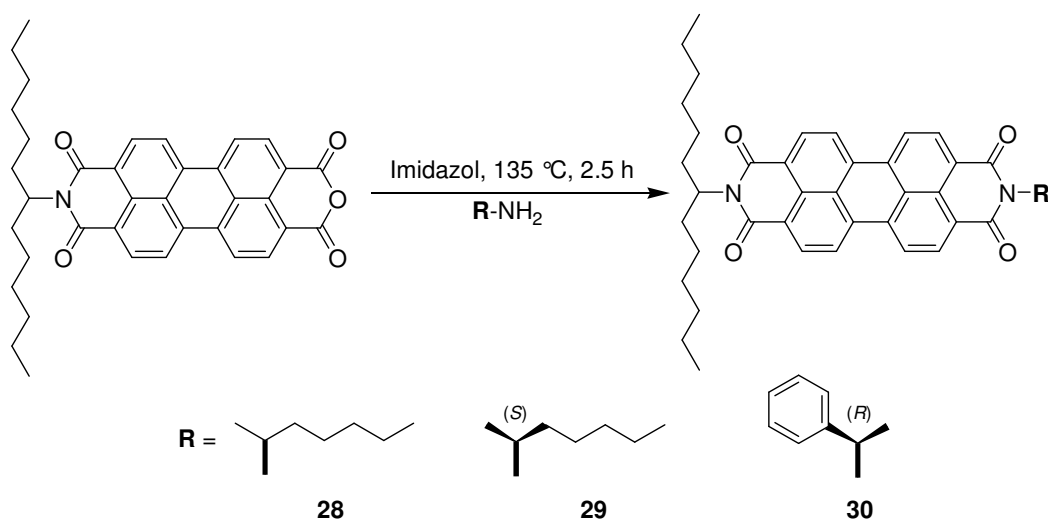


Abb. 28: Synthese der unsymmetrisch substituierten chiralen Farbstoffe **28** – **30**.

Die neuen Perylenfarbstoffe wurden säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt und vollständig charakterisiert.

Die Absorptionsspektren zeigen die für Perylenbisimide typischen Banden bei 460, 490 und 528 nm und in der Emission Banden bei 534 und 575 nm. Farbstoff **30** zeigt im Absorptionsspektrum noch eine Bande bei 261 nm für den Phenylring in der Seitenkette. CD-spektroskopische Untersuchungen zeigen bei den Farbstoffen **28** und **29**, wie erwartet, keinen Effekt. Beim Farbstoff **30** tritt aufgrund seines zusätzlichen Chromophors in der Seitenkette ein CD-Effekt auf. Das Spektrum zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das Spektrum von Verbindung **32**, welches unter Absatz B.3.2.2 in Abb. 35 gezeigt wird. Im folgenden Abschnitt wird auf das CD-Spektrum von **30** eingegangen.

3.1.4 Untersuchungen zur Festkörperfluoreszenz der Farbstoffe **28** und **29**

Die Farbstoffe **28** und **29** zeigen eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz. Mit einem Varian Cary Eclipse mit Festprobenhalter wurden Festkörperfluoreszenzspektren der beiden Proben erstellt. Zum Vergleich wurden noch die Perylenfarbstoffe **S-9**ⁱⁱⁱ und **S-13**, welche ebenfalls eine starke Festkörperfluoreszenz zeigen, ausgemessen.

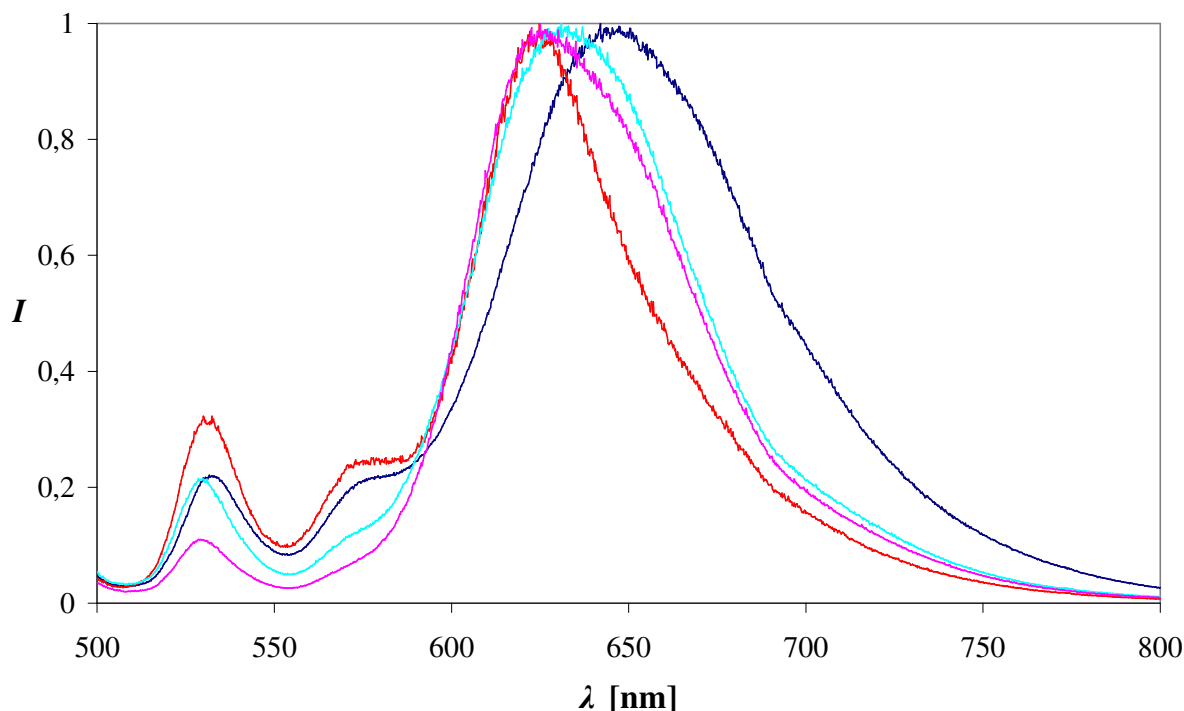


Abb. 29: Festkörperfluoreszenzspektren von S-9 (rot), S-13 (blau), 28 (rosa) und 29 (türkis).

Die Farbstoffe zeigen auch im Festkörperfluoreszenzspektrum die typische Bande der Perylenbisimide bei 535 nm. Bei Perylenfarbstoffen mit Festkörperfluoreszenz tritt noch eine weitere, sehr intensive und breite Bande im Bereich von etwa 600 bis 700 nm auf. Diese kann durch Excitonenwechselwirkungen der Chromophore im Festkörper erklärt werden.

ⁱⁱⁱ *N,N'*-Bis-(butylpentyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

3.2 Chirale Diazepinoperylene

3.2.1 Synthese chiraler Diazepinoperylene

Bei der Synthese der chiralen Diazepinoperylene wurde der Hauptaugenmerk auf die Mono-Addukte gelegt, da nur diese beim achiralen Farbstoff **24** Metallglanz zeigen. Zur Vermeidung von Ausbeuteverlusten aufgrund von Bildung des Bisadduktes wurde verdünnt gearbeitet, d. h. je 100 mg chirales Perylenbisimid und Natriumamid wurden in 50 mL Benzonitril bei 165 °C 3 Stunden umgesetzt.

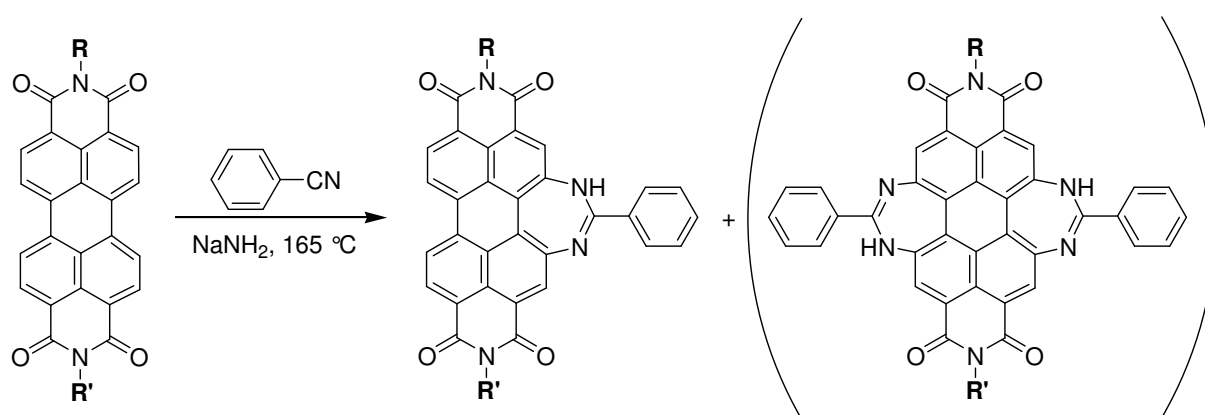


Abb. 30: Syntheser chiraler Diazepinoperylene.

Überschüssiges Benzonitril wurde abdestilliert und die Farbstoffe säulenchromatographisch aufgereinigt. Die synthetisierten Farbstoffe sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Chirale Diazepinoperylene.

	R	R'
31	(<i>S</i>)-Methylpentyl	S-13
32	(<i>R</i>)-Methylphenyl	S-13
33	Methylpentyl	Methylpentyl
34	(<i>S</i>)-Methylpentyl	(<i>S</i>)-Methylpentyl
35	(<i>S</i>)-Methylpentyl	(<i>S</i>)-Methylpentyl

Von allen Reaktionen konnte jeweils das Mono-Diazepinoperylen isoliert und charakterisiert werden. Das Bis-Diazepinoperylen konnte nur beim Umsatz von **27** zu **34/35** in einer zur Charakterisierung ausreichenden Menge erhalten werden.

Keiner der erhaltenen Farbstoffe zeigt, im Gegensatz zum achiralen Mono-Diazepinoperylen **24**, metallischen Glanz.

In der Derivatisierung dieses Farbstoffes an der NH-Funktion des Diazepins besteht eine weitere Möglichkeit für einen chiralen Metallglanzfarbstoff auf dieser Basis. Es konnte bereits gezeigt werden, dass an dieser NH-Funktion mit z. B. Benzylbromid oder Iodbutan substituiert werden kann. In dieser Arbeit erfolgte eine Umsetzung von **24** mit (*S*)-(+)-1-Brom-2-methylbutan und K_2CO_3 in DMF.

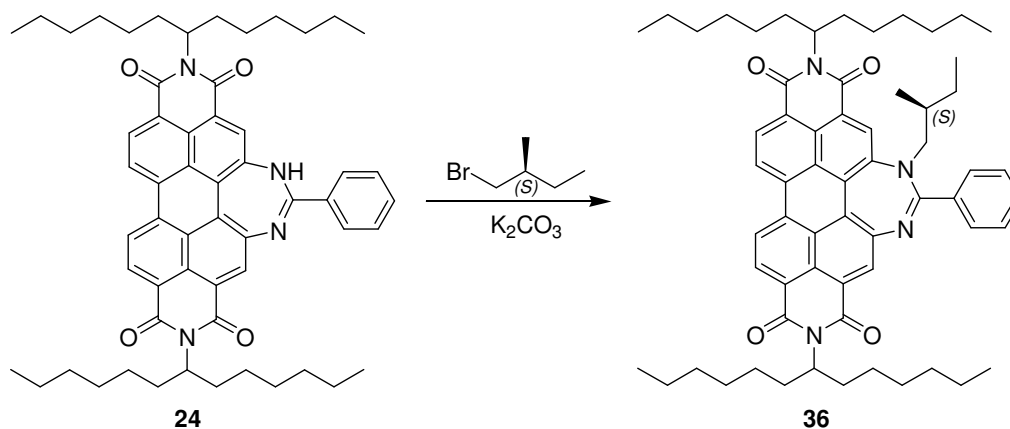


Abb. 31: Synthese von **36**.

Die Alkylierung war erfolgreich. Farbstoff **36** konnte dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Allerdings erfolgte die Umsetzung nur mit etwa 50 Prozent. Eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel von Edukt und Produkt war wegen der fast identischen R_f -Werte nicht möglich. Da **24** noch eine deprotonierbare NH-Funktion besitzt wurde über basisches Aluminiumoxid als Festphase chromatographiert. Eine Auftrennung war nicht erfolgreich. Das Problem konnte gelöst werden, indem das Farbstoffgemisch in Toluol aufgenommen und **24** mit DBU deprotoniert wurde. Die lila Lösung aus **24** und **36** wurde über neutrales Aluminiumoxid mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Dabei bleibt deprotoniertes **24** mit dem R_f -Wert von 0.08 mehr oder weniger an der stationären Phase haften und **36** erscheint als intensiv rosa Bande. Das DBU wurde durch ausschütteln mit 2 M HCl entfernt. Der Farbstoff wurde anschließend in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Methanol ausgefällt. Es wurde ein lila Feststoff ohne den erhofften Metallglanz erhalten.

3.2.2 Optische Eigenschaften chiraler Diazepinoperylene

Die synthetisierten chiralen Diazepinoperylene weisen eine, im Vergleich zu den Standard-Perylenbisimiden, stark bathochrom verschobene Absorption und Emission auf.

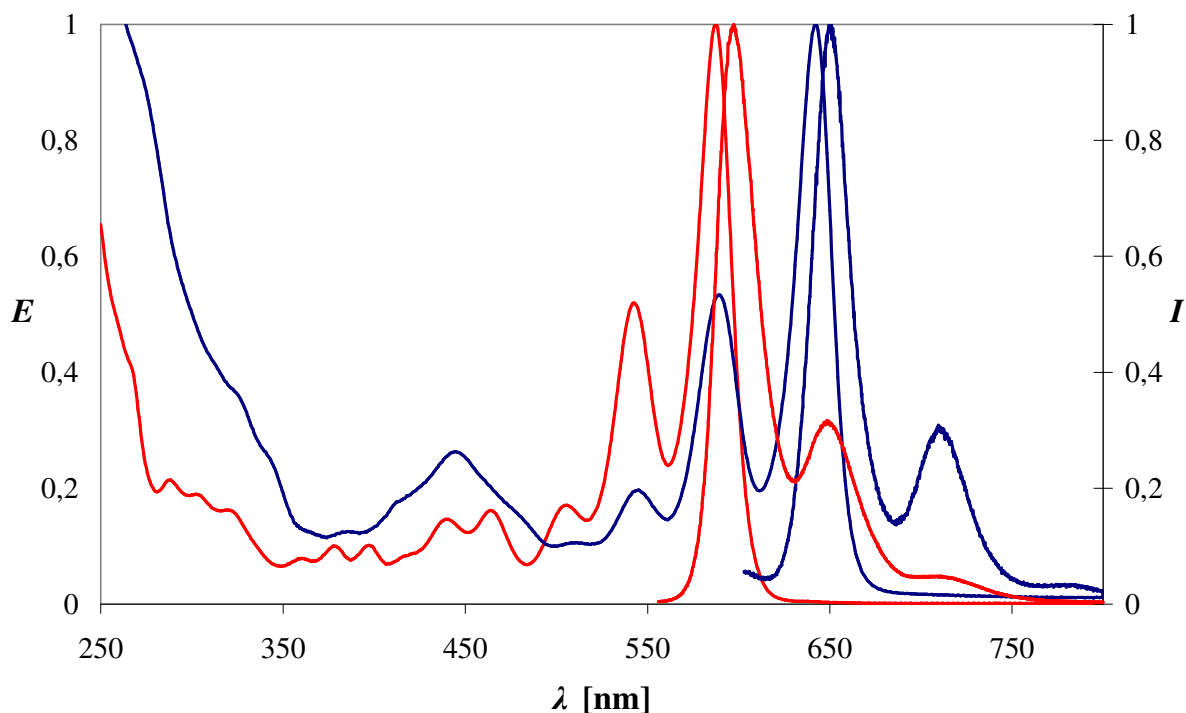


Abb. 32: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **34** (rot) und **35** (blau).

Die synthetisierten Mono-Diazepinoperylene **31-34** und **36** weisen alle ein ähnliches Spektrum mit einer breiten Absorption im Bereich von 250 bis 340 nm, ausgeprägten Absorptionsbanden bei 541 und 586 nm und einer Emission bei 598 und 651 nm auf. Beim Bis-Diazepinoperylen **35** tritt eine breite Absorption im Bereich von 250 bis 350 nm, eine breite Absorptionsbande bei 445 nm und ausgeprägte Absorptionsbanden bei 541, 588 und 641 nm auf. **35** emittiert bei 651 und 712 nm.

Mit Hilfe der CD-Spektroskopie sollte untersucht werden, inwieweit die chiralen Seitenketten mit dem Phenyl-Chromophor am Diazepinoring wechselwirken. Bei einer solchen Wechselwirkung sollte also dieser Phenylring aus der Ebene „herausgedreht“ werden und sich dadurch eine schraubenförmige Anordnung ergeben, welche einen CD-Effekt hervorrufen sollte. Diese Überlegung ist in Abb. 33 an Farbstoff **34** bildlich dargestellt.

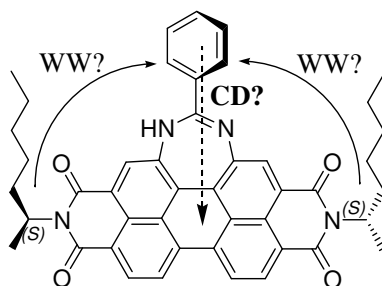


Abb. 33: Überlegung zum Entstehen eines CD-Effektes bei chiralen Diazepinoperylenen.

Nachfolgende Abb. 34 zeigt die CD-Spektren der Mono-Diazepinoperylene **31**, **33** und **34**.

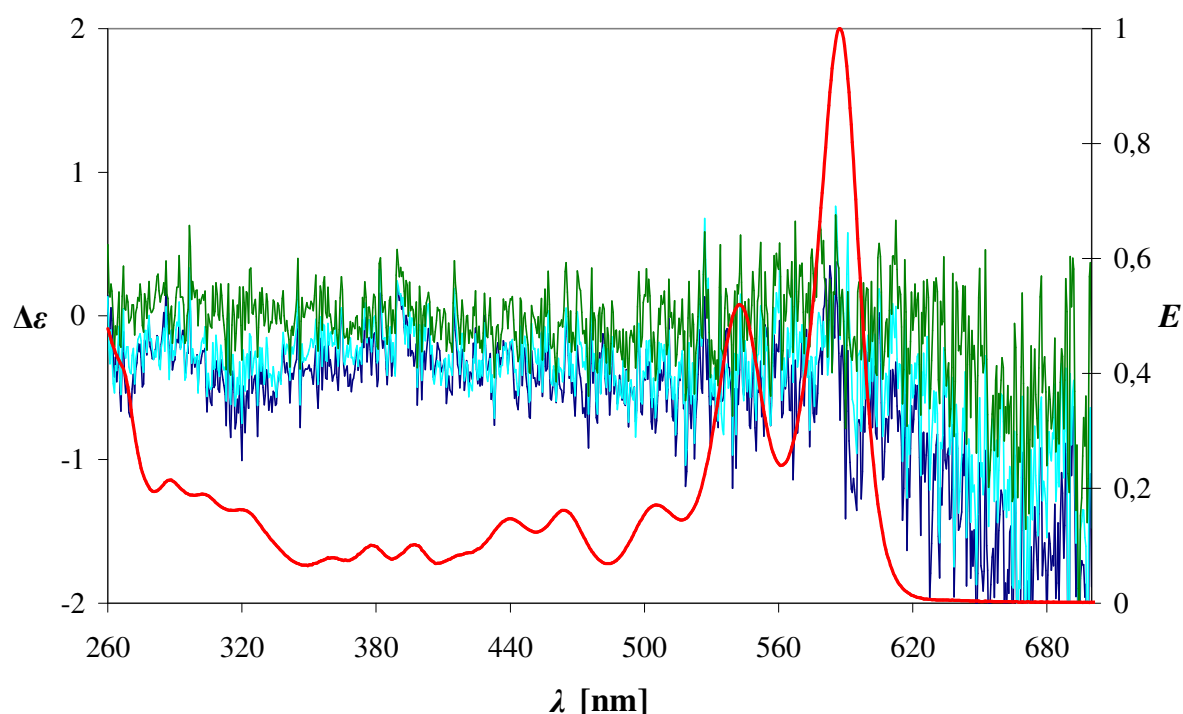


Abb. 34: CD-Spektrum der Verbindungen **31** (türkise), **33** (grün) und **34** (blau); Absorptionsspektrum von **34** (rot).

Der racemische Farbstoff **33** (grüne Kurve) zeigt, wie erwartet, keinen CD-Effekt. Die Farbstoffe mit entweder einem, **31** (türkise Kurve), oder zwei enantiomerenreinen Resten, **34** (blaue Kurve), zeigen einen, wenn auch wenig ausgeprägten, CD-Effekt im UV-Bereich von 260 bis 300 nm. Im Absorptionbereich des Perylenchromophors ist kaum ein Effekt auszumachen. Es wird vermutet, dass der Ausschlag aller Kurven zu negativen $\Delta\epsilon$ -Werten ab ca. 620 nm mit dem Detektor des verwendeten CD-Spektrometers zusammenhängt, welcher bei höheren Wellenlängen nur noch eine geringe Sensitivität zu haben scheint.

Nachfolgende Abb. 35 zeigt das CD-Spektrum von Verbindung **32**. Der deutliche CD-Effekt im UV-Bereich von etwa 260 bis 310 nm lässt sich durch den chiralen Phenyl-Methyl-Rest des Perylenchro-

mophors erklären. Nicht in der Abbildung ist das CD-Spektrum der Ausgangsverbindung **30**. Das Spektrum des chiralen Farbstoffes **30** ist identisch mit dem hier abgebildeten.

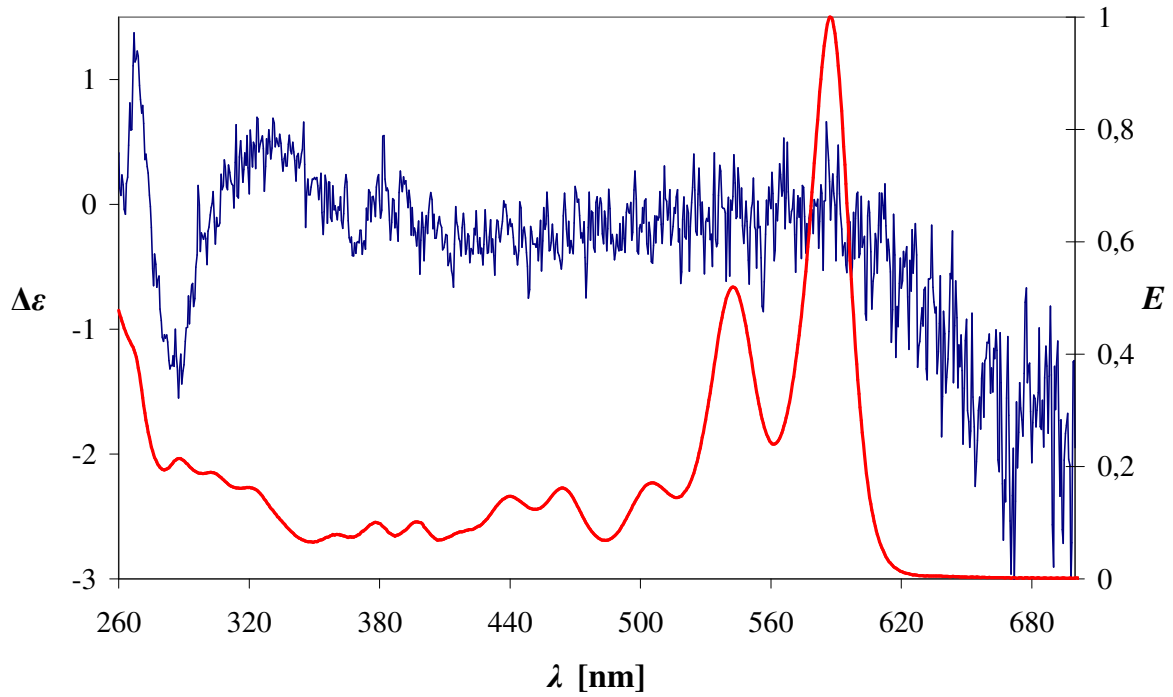


Abb. 35: CD-Spektrum der Verbindung 32 (blau); Absorptionsspektrum von 32 (rot).

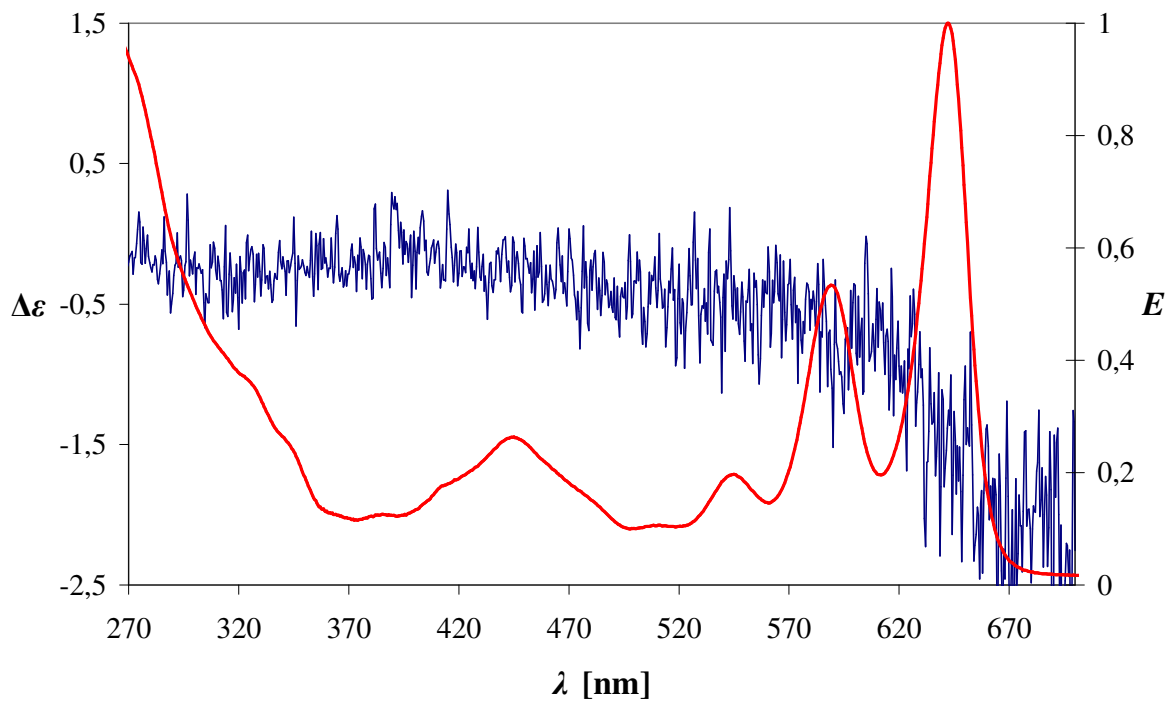


Abb. 36: CD-Spektrum der Verbindung 35 (blau); Absorptionsspektrum der Verbindung 35 (rot).

Die Bis-Diazepinoperylenverbindung **35** zeigt keinen CD-Effekt. Auch hier ist ein starker Abfall zu negativen $\Delta\epsilon$ -Werten ab 620 nm zu beobachten, was aber wiederum am schlechten Detektor des Spektrometers zu liegen scheint.

Für diese Verbindungen kann man zusammenfassend sagen, dass die chiralen, aliphatischen Reste der Mono-Diazepinoperylenfarbstoffe **31** und **34** den zusätzlichen Chromophor in longitudinaler Richtung des π -Systems leicht aus der Ebene herausdrehen können. Dabei, so wird vermutet, entsteht eine Art schraubenförmige Anordnung, welche für den, wenn auch geringen, CD-Effekt sorgt. Nachdem das CD-Spektrum von Verbindung **32** dem Spektrum der Ausgangsverbindung **30** gleicht, kann angenommen werden, dass der Phenylring an der Diazepinoeinheit keine chirale Information erhält. Vermutlich liegt das chirale Zentrum zu weit entfernt und der Phenyl- bzw. Methylrest kann diese Information nicht übertragen. Weshalb der chirale Bis-Diazepinoperylenfarbstoff **35**, im Gegensatz zu den Mono-Diazepinoperylenfarbstoffen, keinen CD-Effekt zeigt ist, nicht bekannt. Es kann nur vermutet werden, dass die resultierenden Effekte aus den beiden zusätzlichen Chromophoren einander entgegenwirken und dadurch kein CD-Effekt beobachtet werden kann.

Des Weiteren wurde die achirale Verbindung **24** in den chiralen Lösungsmitteln (*R*)-(+)- bzw. (*S*)-(–)-1-Phenylethylamin am CD-Spektrometer ausgemessen. Es konnte im Bereich der Absorption des Perylenchromophors kein CD-Effekt gemessen werden. Ab 310 nm beginnt die Eigenabsorption des chiralen Lösungsmittels, weshalb nicht weiter in den UV-Bereich gemessen werden konnte. Das Lösungsmittel wechselwirkt allen Anschein nach nicht mit dem Phenyl-Chromophor.

Bei Verbindung **36** wurde ein, im Vergleich zu **31** und **35**, stärker ausgeprägter CD-Effekt erwartet, da das chirale Zentrum benachbart zum Chromophor liegt. Somit sollte eine stärkere Wechselwirkung und damit größerer CD-Effekt erwartet werden. Wie die Überlegung in Abb. 37 zeigt, könnte der Chromophor entweder aus der Ebene herausdrehen oder nach unten aus der Ebene herausgedrückt werden.

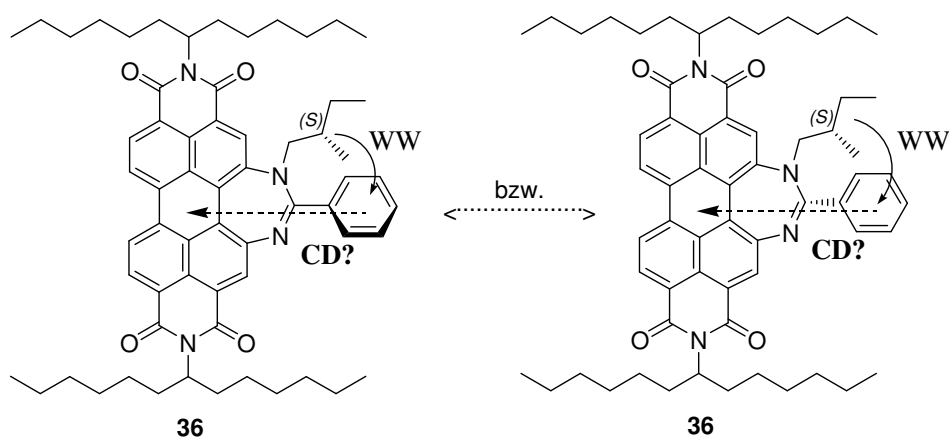


Abb. 37: Überlegung zum Entstehen eines CD-Effektes bei Verbindung **36**.

Somit wurde ein excitonengekoppeltes CD-Spektrum erwartet.

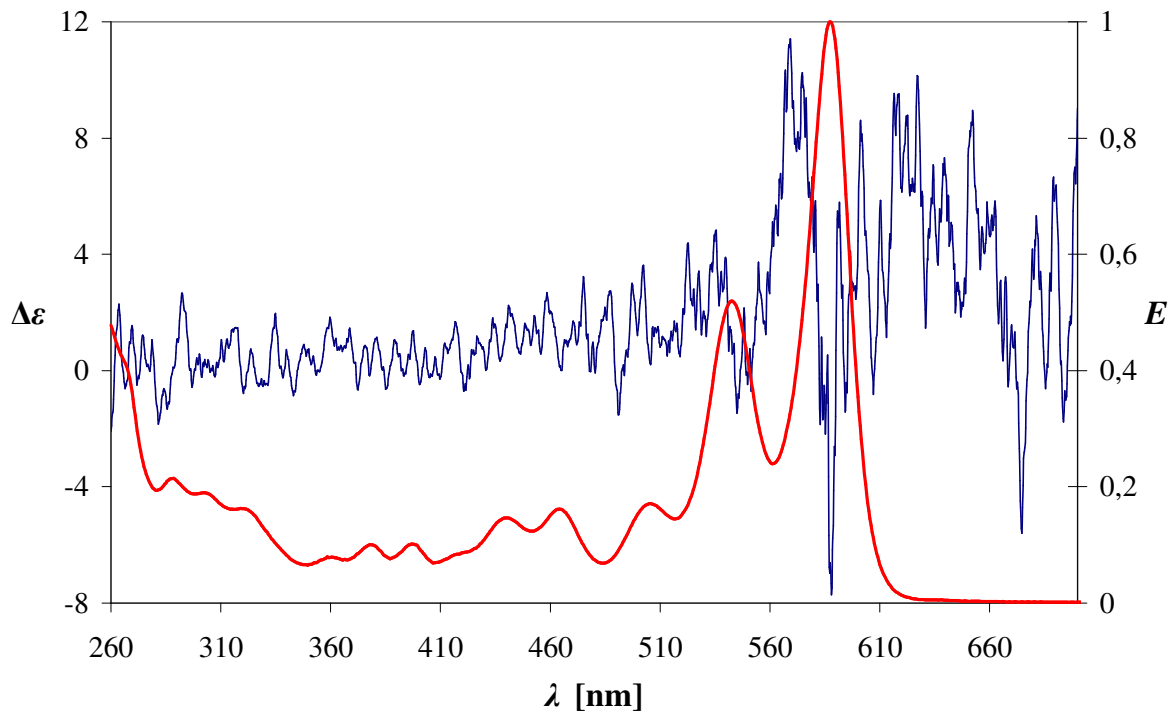


Abb. 38: CD-Spektrum der Verbindung **36** (blau); Absorptionsspektrum der Verbindung **36** (rot).

Die Messung von **36** ergab einen ausgeprägten CD-Effekt im Bereich der Absorptionsbanden des Perylenchromophors mit einem $\Delta\epsilon$ von +11 bzw. -8. Dieses Ergebnis verifiziert zum einen die angestellten Überlegungen und somit zum anderen auch die Theorie der excitonengekoppelten CD-Spektroskopie.

B. 4 Stabile chirale Metallglanzfarbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen

4.1 Achirale Metallglanzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide

Metallic-Effekte bei Lacken und Farbstoffen werden überwiegend von anorganischen Materialien erzielt, hauptsächlich durch die Verwendung von Metalloberflächen, bei denen Aluminium-Flitter als wichtigster Vertreter zu nennen ist. Sie werden direkt in Metallic-Lacken eingesetzt oder zum Beispiel wie bei den von der BASF entwickelten Paliocrom[®]-Effektpigmenten über ein CVD-Verfahren mit Eisenoxid beschichtet, um damit im Rot- und Goldbereich besonders deckende Metallglanzpigmente zu erhalten.³³ Um allerdings in die Rotbereiche vordringen zu können, muss auf die Aluminiumflitter eine sehr dicke Schicht von Eisenoxid aufgebracht werden – es wird mit der Zeit annähernd ein Verhältnis wie in einer Thermitmischung erhalten, was ein potentielles Risiko birgt, welches durch organische Systeme ausgeschlossen werden kann.

Neben diesem schon etablierten Systemen ist es gelungen, organische Metallglanzpigmente auf Basis der Perylenfarbstoffe zu entwickeln.^{30,31,32} Diese organischen Materialien haben den Vorteil, dass ein Recycling ohne Asche-Bildung und ohne Freisetzung von Schwermetallen möglich ist. Des Weiteren können solche Pigmente in stark korrodierenden Bedingungen eingesetzt werden, unter welchen die gängigen Metallpigmente langsam zersetzt werden.

Der größte Vorteil dieses Systems ist aber die gute Löslichkeit in organischen Solventien. Dadurch gelingt es, eine dünne Schicht des Metallglanzpigmentes durch Spincoating gleichmäßig auf Oberflächen aufzutragen, was neben ästhetischen Anwendungen auch die Verwendung als optischer Datenspeicher möglich macht.

Der Metallic-Effekt der hier beschriebenen Perylenfarbstoffe beruht auf einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten um das bis zu dreifache. Der Grund für diese Erhöhung liegt offenbar in einer günstigen räumlichen Orientierung der Chromophore zu den Kristallflächen. Dadurch absorbiert der Farbstoff das Licht nicht mehr, sondern reflektiert es, wodurch der Metallic-Effekt zustande kommt.

4.2 Messung der Reflektivität

4.2.1 Theoretischer Hintergrund^{34,35,36}

Absorptionsmessungen von Farbstoffen werden standardmäßig mittels der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie an den entsprechenden Farbstofflösungen durchgeführt.

Besitzen Farbstoffe jedoch pigmentartigen Charakter bzw. möchte man anorganische Pigmente, wie z. B. aus historischen Stuckarbeiten, auf ihre Farbigeit hin untersuchen, so ist eine Messung der Absorption in Lösung nicht mehr möglich. Auch für die Untersuchung des Reflektionsvermögens der im Rahmen dieser Arbeit zu synthetisierenden Metallglanzfarbstoffe müssen die Messungen am Festkörper durchgeführt werden. Für solche Fälle wird das UV/Vis-Spektrometer mit einer Ulbrichtkugel als integrierende Einheit oder mit einem ähnlichen System, wie etwa mit einer „Praying Mantis“,³⁷ erweitert.

Eine ideale Ulbrichtkugel ist eine geschlossene Hohlkugel, deren Innenwand an allen Stellen im zu untersuchenden Spektralbereich die Strahlung für alle Wellenlängen gleichmäßig und hinsichtlich der Winkelverteilung des reflektierten Lichtes, diffus reflektiert. Das am Besten geeignete Material für den UV- und Vis-Bereich ist *Spectralon*, ein polyfluoriertes Polymer. Für Messungen im NIR- und IR-Bereich wird die Kugelinnenfläche häufig mit Gold beschichtet. Im Inneren solch einer idealen Ulbricht-Kugel dürfen sich keine Gegenstände befinden, wobei das in der Messpraxis nicht möglich ist. Je nach Messanforderung wird der Kugelaufbau verändert, wodurch sich Systemfehler ergeben, die jedoch möglichst gering gehalten werden müssen.

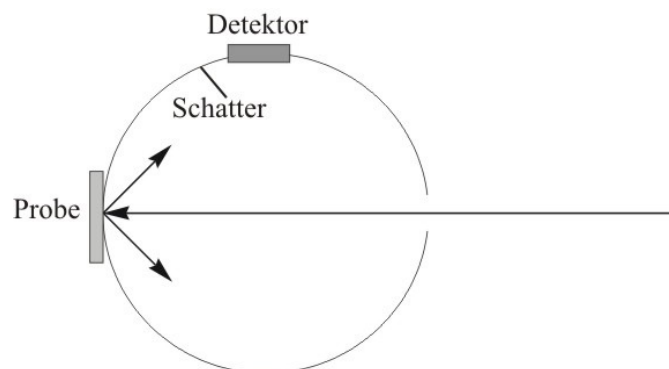


Abb. 39: Schematischer Aufbau einer Ulbricht-Kugel; Blick von oben.

Bei dem in Abb. 39 schematischen Aufbau einer Ulbrichtkugel trifft das Licht durch den Eintrittsspalt direkt auf die Probe, welche dieses isotrop in alle Raumrichtungen reflektiert. Ein so genannter Schatter vor dem Detektor verhindert, dass von der Probe reflektiertes Licht direkt auf diesen trifft.

4.2.2 Methodenentwicklung und Messung der Reflektivität

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine selbstgebaute, einstrahlige Ulbricht-Kugel mit einem Cary 5000 UV/Vis-Spektrometer der Firma Varian verwendet, welche dem schematischen Aufbau aus Abb. 39 in etwa entspricht. Der Kugelkörper mit einem Innendurchmesser von 100 mm aus *Spectralon* ist auf einer Wechselplatte für das Varian Cary 5000 montiert und kann so leicht in das Gerät aus- und eingebracht werden. An einer Seite der Kugel sind die Detektoren angebracht: eine PbS-Zelle für Messungen im NIR-Bereich und ein original Varian-Detektor für Messungen im sichtbaren Bereich des Lichts. Statt den Schaltern sind die Detektoren nicht direkt an der inneren Kugeloberfläche angebracht, sondern, um die Detektion des direkt reflektierten Lichtes zu vermeiden, etwa 1 cm zurückversetzt. Die Kugel wird mit der Wechselplatte in das Gerät eingesetzt und fixiert. Anschließend werden die Detektoren der Ulbricht Kugel im Probenschacht mit dem Spektrometer verbunden. Dies darf **nur bei ausgeschaltetem Spektrometer** geschehen, da sonst durch die anliegende Hochspannung die geräte-internen Speicher beschädigen bzw. zerstören kann.

Die Messung der Spektren erfolgte wie in D.2.1.1 beschrieben.

Die gemessenen Spektren wurden mit Spektren verglichen, welche mit einer originalen Labsphere-Kugel aufgenommen wurden. Diese Kugel, welche von der Firma Varian freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, wird ebenfalls direkt in das Varian Cary 5000 eingebaut und ist, im Gegensatz zu der selbstgebauten Kugel, eine Zweistrahlkugel, besitzt also einen Korrekturstrahl. Der Vergleich der Spektren zeigte eine sehr gute Übereinstimmung.

Somit können mit dieser beschriebenen Messmethode sehr gute Reflektions- bzw. Festkörperabsorptionsspektren aufgenommen werden.

4.3 Racemische Metallglanzfarbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen

Ziel dieser Arbeit war es, chirale Metallglanzpigmente oder -farbstoffe zu synthetisieren, deren Glanz langzeitstabil ist. Dafür wurde die Grundstruktur der in der Literatur³² beschriebenen Perylenbisimide mit stabilem Metallic-Effekt verwendet.

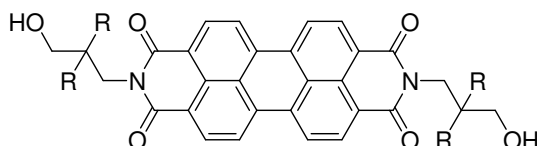


Abb. 40: Grundstruktur stabiler Metallglanzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide.

Der Rest **R** in Abb. 40 steht für *n*-Alkylketten. Ein Metallic-Effekt stellt sich allerdings erst ein, wenn als Rest eine *n*-Propyl- oder längere *n*-Alkylkette verwendet wird. Bei Verwendung von Methyl- oder Ethylresten bildet sich ein reines Rotpigment.

Die freien Hydroxygruppen fixieren die Chromophore durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall. Daraus resultiert ein langzeitstabiler und reibechter Metallglanz.

4.3.1 Synthese racemischer 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-olen

Die Synthese der benötigten achiralen γ -Hydroxy-Amine für die Darstellung der stabilen Metallglanzfarbstoffe geht von Cyanessigsäureester aus, welcher mit einer Base, wie Natriumethanolat oder -ethanolat, deprotoniert und anschließend mit dem betreffenden Alkylhalogenid umgesetzt wird. Nach Aufreinigung wird mit Lithiumaluminiumhydrid zum gewünschten Aminoalkohol reduziert (vgl. Abb. 41).

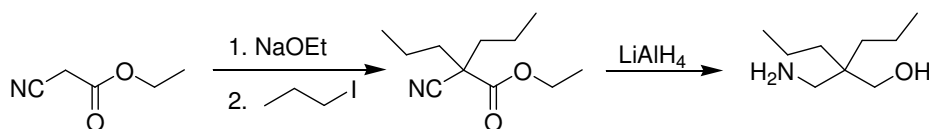


Abb. 41: Synthese achiraler γ -Hydroxy-Aminoalkohole am Beispiel von 2-Aminomethyl-2-propylpentan-1-ol.

Dieser kann nach der Standardsynthesevorschrift in einer Imidazolschmelze mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid **1** zum entsprechenden Metallglanzfarbstoff mit der Struktur analog Abb. 40 kondensiert werden.

Testansätze mit racemischen Aminoalkoholen sollten zeigen, ob chirale Farbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen ebenfalls einen stabilen Metallglanz aufweisen. Daher musste zuerst ein Weg gefunden werden, verschiedene racemische Aminoalkohole mit diesem Substitutionsmuster darzustellen. Neben diesem „Testzweck“ sind die racemischen Farbstoffe ebenfalls von Interesse um diese später mit den entsprechenden enantiomerenreinen Farbstoffen in ihren (chir-) optischen Eigenschaften zu vergleichen.

Für die Synthese der chiralen Aminoalkohole wurde ebenfalls von Cyanessigsäureester ausgegangen. Geht man bei der einfachen Alkylierung analog zur Literatur³² vor, setzt man den Ester also bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Alkylhalogenid und Base um, erhält man lediglich zweifach alkylierten neben nicht umgesetztem Cyanessigester. Setzt man eine Mischung aus Cyanessigester und je einem Äquivalent Alkylhalogenid mit Base um, so erhält man, wie erwartet, eine Mischung, in welcher der gewünschte chirale Cyanessigester etwa zu 1/3 vorliegt. Bei großem Unterschied in der Kettenlänge, etwa bei Verwendung von Ethyl- und Hexylresten, gelingt es, die Produkte destillativ aufzutrennen.³⁸ Werden die Kettenlängen allerdings annähernd gleich lang, wie etwa bei Butyl- und Pentylketten, so ist eine destillative Aufreinigung im einfachen Labormaßstab nicht mehr möglich.

Es musste also eine Möglichkeit gefunden werden den Cyanessigester möglichst selektiv nur einfach zu alkylieren. Die Gruppe um J. Knabe, welche für die Synthese optisch aktiver Methylbabiturate ebenfalls chirale, zweifach alkylierte Cyanessigester benötigte, wählte für die erste Alkylierung den Weg über eine Knoevenagelkondensation nach Cope³⁹ mit anschließender palladiumkatalysierten Hydrierung der Doppelbindung (vgl. Abb. 42, Syntheseroute **1**) Die zweite Alkylierung erfolgte durch Umsatz der einfach alkylierten Spezies mit einem Äquivalent des gewünschten Alkylhalogenids und Natriumethanolat als Base.⁴⁰ Die Kondensation mit Capronaldehyd bzw. Benzaldehyd konnte in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt werden, allerdings, im Gegensatz zur Literatur, erst als Piperidin nicht katalytisch, sondern annähernd äquimolar zugesetzt wurde.

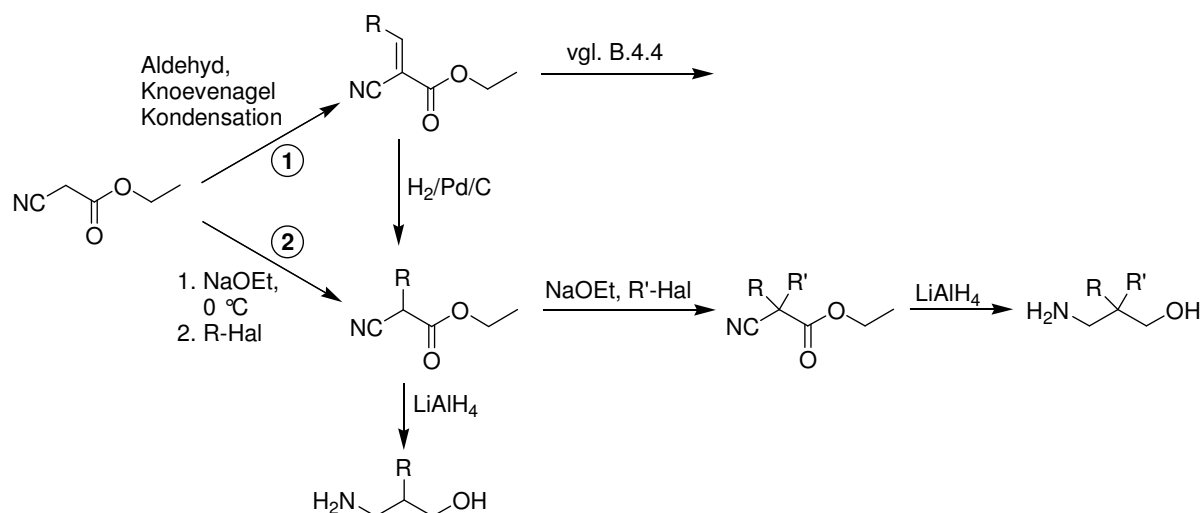


Abb. 42: Synthesemöglichkeiten für alkylierte Cyanessigsäureester und 2,2'-substituierte 3-Aminopropan-1-ole.

Für diese Synthesemethode wurde eine Alternative gesucht, in welcher der einfach alkylierte Cyanessigester in einem Schritt erhalten werden konnte. Dafür wurde Cyanessigester vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und unter heftigem Rühren ein Äquivalent Natriumethanolat langsam zugetropft. Für die Einstellung des Gleichgewichts wurde noch eine halbe Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend das Alkylbromid bzw. -iodid langsam in wenig absolutem Ethanol zugetropft. Nach Aufarbeitung konnte der gewünschte, einfach alkylierte Cyanessigester jeweils mit etwa 35 % Ausbeute gewonnen werden (vgl. Abb. 42, Syntheseroute 2). Diese einstufige Methode stellt eine praktikable Methode zu Syntheseroute 1 dar.

Um abzuklären, ob auch Farbstoffe mit nur einem Alkylrest Metallglanz zeigen, wurden bereits die einfach mit Butyl- und Hexyl-alkylierten Cyanessigester zum entsprechenden Aminoalkohol reduziert. Der Umsatz zum zweifach alkylierten Cyanessigester erfolgte mit dem entsprechenden Alkylhalogenid und Natriumethanolat als Base.

Bei der Methylierung von Cyanooctansäureethylester **37** mit Methyljodid und Natriumethanolat als Base wurde nicht der erwartete, zweifach alkylierte Cyanessigester erhalten, sondern das Natriumsalz der freien Carbonsäure **38**. Allem Anschein nach erfolgte eine direkte Verseifung des Esters durch das entstehende Iodid, welches in diesem Fall als Nucleophil agiert. Der Angriff erfolgt wahrscheinlich an der Ethoxygruppe. Eine Bildung von Verbindung **39** konnte bei Umsetzung von **38** mit Methyljodid jedoch nicht beobachtet werden.

Dies stellt, vor allem für die beabsichtigte Racematspaltung (vgl. B.4.5), eine interessante Synthesevariante dar und es wurde getestet, ob die direkte Verseifung zur Carbonsäure mit weiteren Alkyljodiden möglich ist.

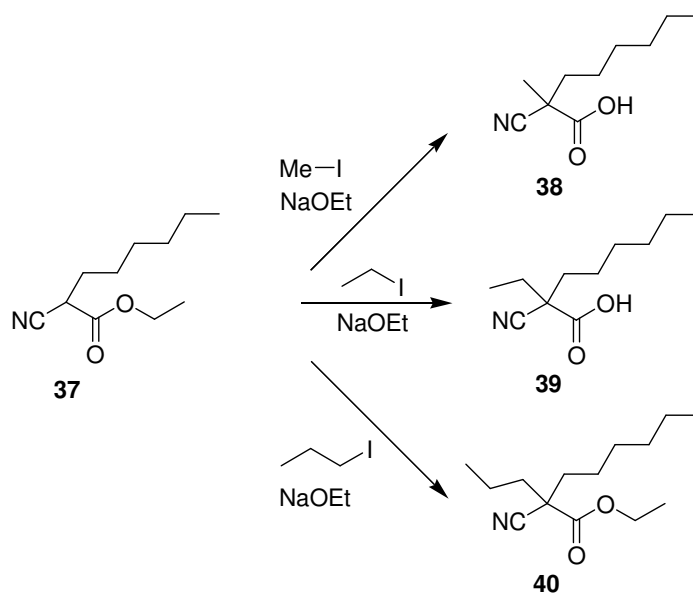


Abb. 43: Direkte Verseifung von Cyanooctansäureethylester zur freien Carbonsäure durch Umsatz mit Alkyljodid und Natriumethanolat.

Getestet wurde mit Iodethan und 1-Iodpropan. Bei Iodethan erfolgte ebenfalls die direkte Verseifung zu **39**, bei Umsatz mit 1-Iodpropan blieb die Verseifung aus und der zweifach alkylierte Cyanessigeste **40** wurde erhalten. Somit scheint der eingefügte Propylrest die Carbonylfunktion sterisch so abzuschirmen, dass kein Angriff des Iodids mehr erfolgen kann und so wird, wie bei Umsatz mit Alkylbromiden, der zweifach alkylierte Ester erhalten wird.

Allgemein verlief die zweite Alkylierung in guten Ausbeuten und die Reduktion der jeweiligen Säure oder des jeweiligen Esters verlief problemlos.

In Abb. 44 sind alle auf diesen Wegen synthetisierten Cyanessigsäurederivate zusammengefasst.

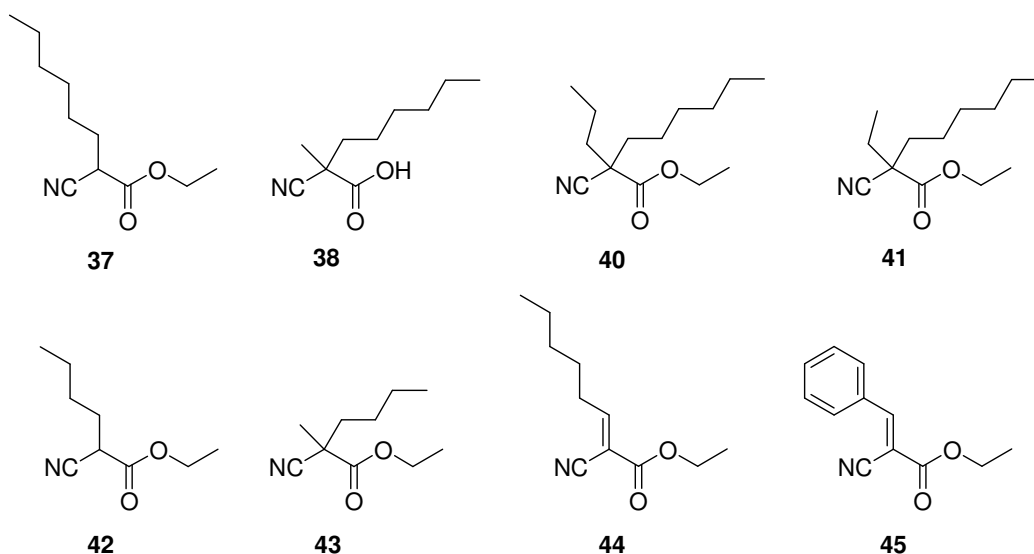
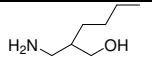
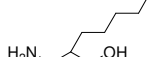
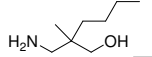
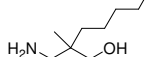
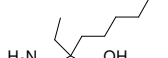
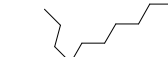


Abb. 44: Synthetisierte Cyanessigsäurederivate **37**, **38**, **40** bis **45**.

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte die in Tabelle 3 zusammenfassten Aminoalkohole in guten Ausbeuten.

Tabelle 3: Racemische Aminoalkohole aus alkylierten Cyanessigsäurederivaten.

	R	R'	Abbildungung
46	(CH ₂) ₃ CH ₃	H	
47	(CH ₂) ₅ CH ₃	H	
48	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃	
49	(CH ₂) ₅ CH ₃	CH ₃	
50	(CH ₂) ₅ CH ₃	CH ₂ CH ₃	
51	(CH ₂) ₅ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	

4.3.2 Synthese racemischer Metallglanzfarbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen

Die synthetisierten racemischen 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-ole wurden nach einer Standardvorschrift in einer Imidazolschmelze mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid **1** kondensiert.

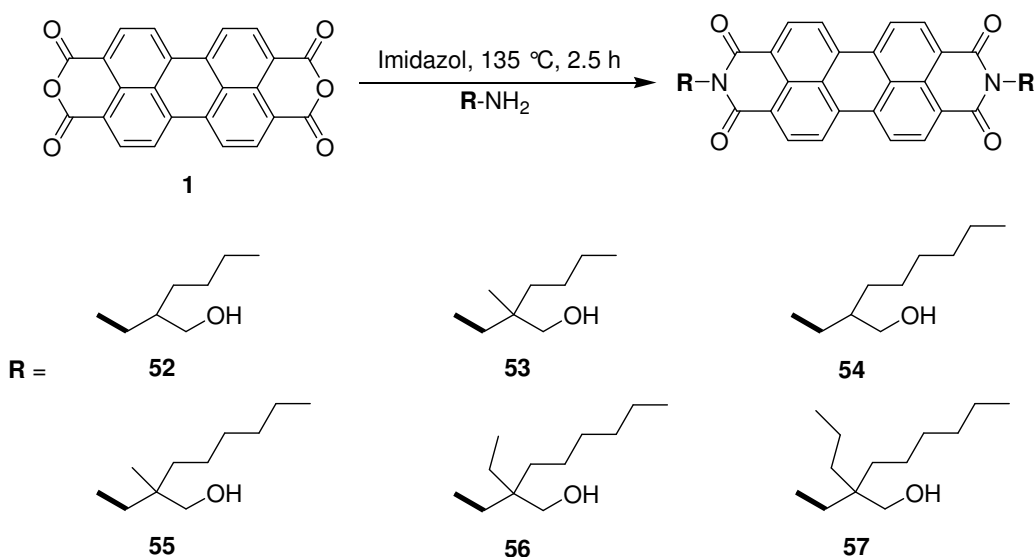


Abb. 45: Synthese der racemischen Farbstoffe 52 bis 57 aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen.

Die Farbstoffe wurden säulenchromatographisch aufgereinigt, vollständig charakterisiert und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht.

Bis auf Verbindung **55** zeigen alle synthetisierten Farbstoffe einen ausgeprägten metallischen Glanz (siehe auch Abb. 46).

Auch die Farbstoffe **52** und **54**, die nur mit einem *n*-Alkylrest an 2-Position des Aminopropanols substituiert sind, zeigen metallischen Glanz. Für die Ausbildung eines stabilen Metallglanzes bei Farbstoffen mit der Grundstruktur aus Abb. 40 und der Literatur³² ist also die zweifache Substitution mit *n*-Alkylresten an 2-Position nicht zwingend nötig und eröffnet dadurch neue Möglichkeiten für die Synthese von den geeigneten, chiralen γ -Hydroxy-Aminen mit hohem Enantiomerenüberschuss.

4.3.3 Optische Eigenschaften racemischer Perylenbisimide aus 2,2'-Alkylsubstituierten 3-Aminopropan-1-olen

Die Farbstoffe **52** bis **57** zeigen im UV/Vis-Bereich die für Perylenbisimide typischen Banden bei 460, 490 und 528 nm in der Absorption und bei 535 und 574 nm in der Emission.



Abb. 46: Metallganz der Farbstoffe **57**, **56** und **53** (von links).

Alle Farbstoffe wurden in einem Varian Cary 5000 mit einer Ulbrichtkugel auf ihr Reflektionsvermögen untersucht.

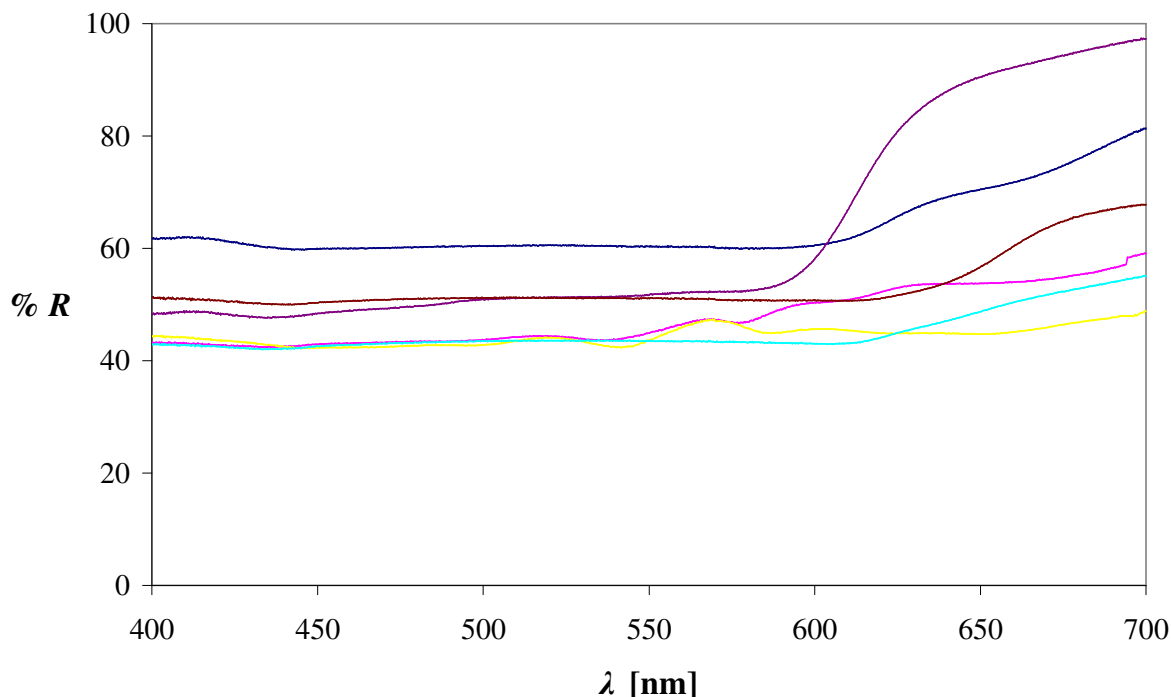


Abb. 47: Festkörper-Reflektionsspektren der Farbstoffe 52 bis 57.

Die Reflektionsmessungen bestätigen den optischen Eindruck. Vor allem die Farbstoffe **53**, **56** und **57** (siehe auch Abb. 46) zeigen eine sehr gute Reflektion des Lichtes mit Feinstruktur um die Absorptionsmaxima der Standard-Perylenbisimide. In ihrem Reflektionsvermögen sind die Farbstoffe aus racemischen 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen mit den bekannten Metallglanzfarbstoffen auf Basis der Perylenbisimide³¹ vergleichbar.

4.4 Enantioselective Hydrierung

Bereits 1968 wurde die erste homogene asymmetrische Hydrierung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit Hilfe eines chirale modifizierten Wilkinson-Komplexes von Knowles und Horner beschrieben.^{41,42} Seit diesen Arbeiten wurde die Methode der katalytischen asymmetrischen Hydrierung immer weiter entwickelt und ist heute eine häufig, auch industriell, angewandte Methode für enantioselective Synthesen, etwa zur Synthese von Aminosäuren.

Wie bereits in Kapitel B.4.3.1 beschrieben, lassen sich die *E*-konfigurierten Cyanacrylate **44** und **45** mittels einer Knoevenagel-Kondensation von Cyanessigsäureethylester mit dem entsprechenden Aldehyd in guten Ausbeuten darstellen. Diese sollten in einem ersten Schritt mit Hilfe eines chiralen Katalysators enantioselectiv hydriert und anschließend durch Reduktion in das gewünschte γ -Hydroxy-Amin überführt werden.

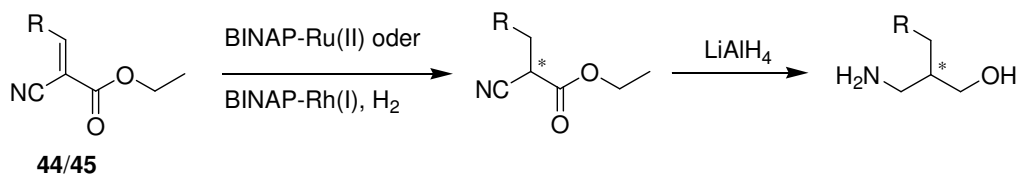


Abb. 48: Enantioselektive Hydrierung der *E*-konfigurierten Cyanacrylate 44 und 45.

Für die geplante enantioselektive Hydrierung wurden zwei Katalysatorsysteme verwendet, bei denen jeweils 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl, oder kurz BINAP, als ein Komplexligand für das katalytisch aktive Metallzentrum dienten.

Das BINAP-Molekül wurde 1980 von der Gruppe um Noyori entwickelt⁴³ und aufgrund seines enormen Potentials in enantioselektiven Synthesen mit dem Nobelpreis in Chemie 2001 gewürdigt.⁴⁴ Das BINAP-Molekül mit seiner Achsenchiralität ist ein leistungsstarker Diphosphanligand in der asymmetrischen Hydrierung und sollte auch in dieser Arbeit verwendet werden. Zum einen sollte die Hydrierung mit Ruthenium(II) und zum anderen mit Rhodium(I) als aktivem Metallzentrum durchgeführt werden.

4.4.1 Synthese chiraler BINAP-Katalysatoren

Für einen chiralen Ru(II)-BINAP-Katalysator nach Noyori wurde (*S*)-BINAP im ersten Schritt mit Ruthenium-cyclooctadienyl-dichlorid ($\text{RuCl}_2(\text{cod})$) mit Triethylamin in Toluol zu einem (*S*)-BINAP-Ru(II)- Cl_2 -Komplex und anschließend mit Natriumacetat in *tert*-Butanol zu **58** umgesetzt⁴⁵

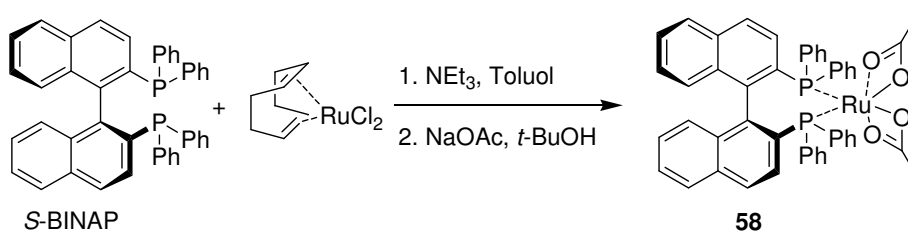
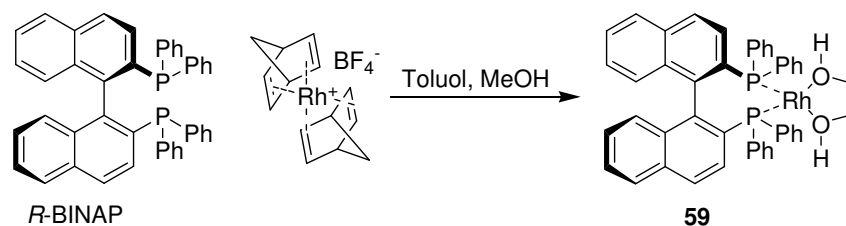


Abb. 49: Synthese des (*S*)-BINAP-Ru(II) Katalysators 58.

Eine alternative zu der aufwändigen Synthese von **58**, die zum Teil mit sehr schlechten Ausbeuten ablief, stellt ein Katalysatorsystem aus Diphosphanligand und einem Ru(I)-Komplexsalz dar, das vor der Hydrierungsreaktion in einer Stufe hergestellt werden kann. Dazu wird Bis(norbornadien)-rhodium(I)tetrafluorborat ($\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BF}_4$) und (*R*)-BINAP unter Schutzgas in einem 3:1-Gemisch aus absolutem Methanol und Toluol gelöst, 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend kann **59** direkt in der Reaktion verwendet werden.⁴⁶

Abb. 50: Synthese des (*R*)-BINAP-Rh(I) Katalysators 59.4.4.2 Asymmetrische Hydrierung *E*-konfigurierter Cyanacrylate

Für die Hydrierungsreaktionen wurde das Cyanacrylat unter Schutzatmosphäre in Methanol gelöst, in einen Stahlautoklaven überführt, mit der entsprechenden Katalysatorlösung versetzt und der gewünschte Wasserstoffdruck aufgedrückt.

Tabelle 4: Asymmetrische Hydrierungen von Cyanacrylaten.

Cyanacrylat	Katalysator	Kat.-Menge [mol-%]	H ₂ -Druck [bar]	Reaktionszeit [h]	Umsatz [%]
44	58	1	25	48	~50
45	58	1	25	48	~50
44	59	1	50	48	~50
44	59	1	50	96	~50
44	59	1	100	96	~50
44	59	5	100	96	~50
45	59	1	100	96	~50
45	59	5	100	96	~50

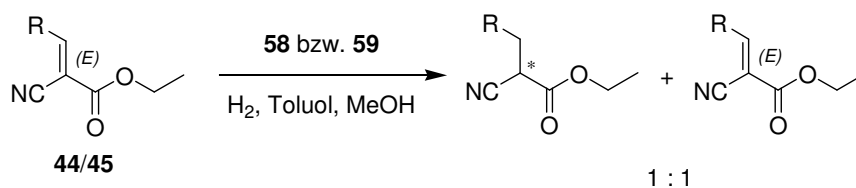


Abb. 51: Enantioselektive Hydrierung von 44/45 mit 58/59.

Alle Hydrierungen wurden nach der angegebenen Reaktionszeit abgebrochen nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet und der Umsatz mit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

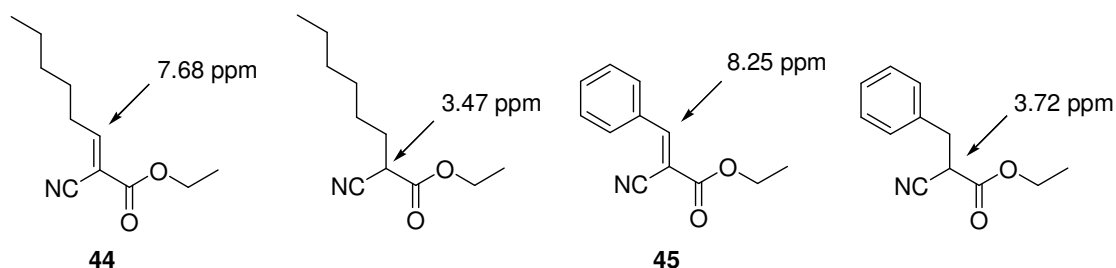


Abb. 52: Zur Bestimmung des Umsatzes relevante $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

Jedoch erreichten die Hydrierungen nach Tabelle 4 jeweils nur einen Umsatz von ca. 50 %. Um den Umsatz zu steigern wurde die Reaktionszeit, der Wasserstoffdruck und die Menge des zugesetzten Katalysators insbesondere erhöht. Eine merkliche Steigerung des Umsatzes konnte allerdings bei allen Ansätzen nicht erreicht werden.

Der unvollständige Umsatz der Reaktion lässt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, dass die Cyano-Gruppe mit dem zentralen Metall des Katalysators einen stabilen Komplex bildet und somit das katalytisch aktive Zentrum inhibiert bzw. stark beeinträchtigt.⁴⁷

Die Mischungen aus umgesetzten und nicht umgesetzten Cyanacrylat aus den Reaktionsansätzen zeigte im Polarimeter eine optische Drehung was bedeutet, dass die asymmetrische Hydrierung, wenn auch unvollständig, erfolgreich war. Eine Trennung des Gemisches gelang weder säulenchromatographisch noch destillativ nicht. Es wurde daher auf eine Bestimmung von $[\alpha]_D^{25}$ verzichtet und das Reaktionsgemisch direkt mit Lithiumaluminiumhydrid zum Aminoalkohol umgesetzt und aufgereinigt. Jedoch konnte keine optische Drehung der Aminoalkohole im Polarimeter festgestellt werden.

Letztendlich wurde der gewonnene Aminoalkohol **60** aus der Reduktion einer asymmetrischen Hydrierung mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid **1** zu Farbstoff **61** umgesetzt (vgl. Abb. 53). Dieser Farbstoff müsste, falls der eingesetzte Aminoalkohol einen Enantiomerenüberschuss hat, wegen der weiteren Chromophore in den Seitenketten, einen CD-Effekt zeigen. CD-Spektroskopische Untersuchungen ergaben keinen Effekt. Farbstoff **61** liegt als rotes Pulver vor und zeigt keinen metallischen Glanz.

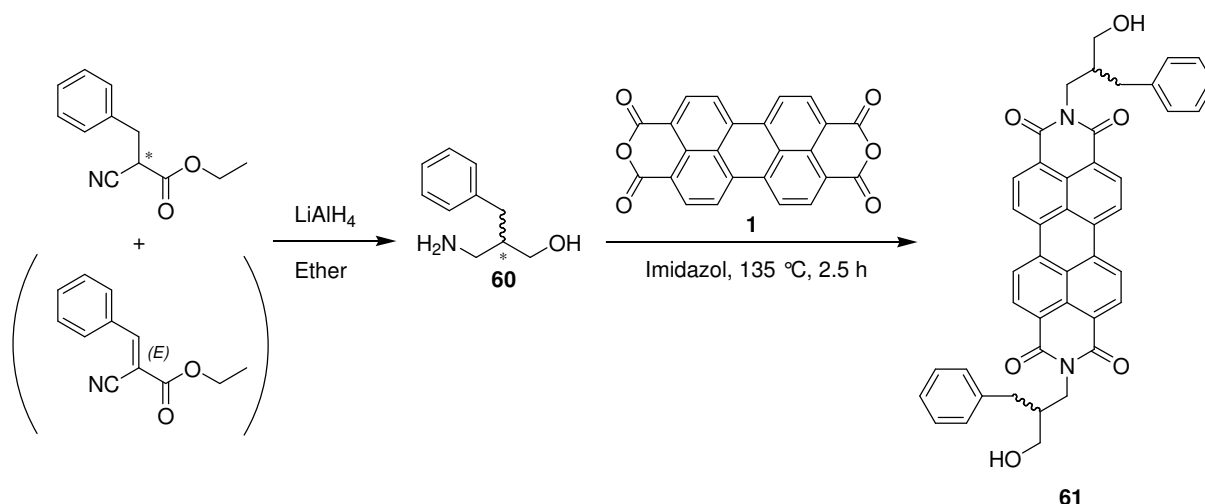


Abb. 53: Reduktion zu 60 und Synthese von 61.

Aus den Messergebnissen lässt sich schließen, dass das Produkt der chiralen Hydrierungen während der Reduktion racemisiert. Der einfach alkylierte Cyanessigester besitzt noch das acide, α -ständige Proton, das beim Umsatz mit Lithiumaluminiumhydrid von einem Hydrid-Anion abstrahiert werden kann. Daraus resultiert ein Zwischenprodukt mit einer Spiegelebene, so dass nach dem Aufarbeiten ein racemisches Material erhalten wird.

4.4.3 Syntheseversuch ungesättigter Aminoester und Aminoalkohole

Diese Probleme könnten umgangen werden, wenn das entsprechende Cyanacrylat in einem ersten Schritt zum ungesättigten Aminoester bzw. Aminoalkohol reduziert würde. Dieser könnte anschließend entweder enantioselektiv hydriert und zum gewünschten Farbstoff, oder auch sofort zum ungesättigten Farbstoff, umgesetzt werden und dieser im letzten Schritt asymmetrisch hydriert werden.

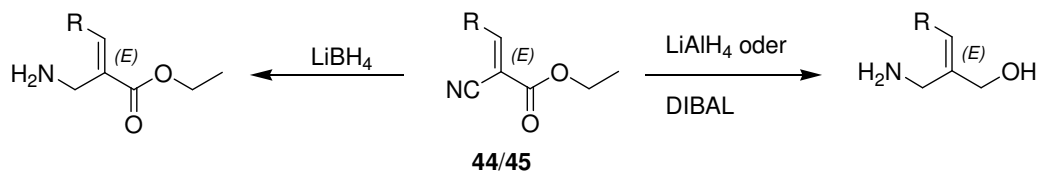


Abb. 54: Reduktion von 44/45 zum ungesättigtem Aminoester bzw. Aminoalkohol.

Mit Reduktionsmitteln wie DIBAL , $\text{Red-Al}^{\text{®}}$ oder Borhydriden ist könnte es möglich sein, Cyanogruppen und/oder Carbonyle zum entsprechenden Amin bzw. Alkohol zu reduzieren, ohne dabei die Doppelbindung anzugreifen.

Zur Darstellung eines ungesättigten Aminoesters bietet sich aus Natriumborhydrid und Lithiumchlorid in situ hergestelltes Lithiumborhydrid an. Mit diesem Reagenz ist es möglich selektiv Cyanogruppen neben Estergruppen zum Amin zu reduzieren.⁴⁸ Umsatz von **44** bzw. **45** mit Lithiumborhydrid ergab jedoch nur vollständig gesättigte Verbindungen, der erwartete ungesättigte Aminoester konnte nicht erhalten werden.

Bei Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid, entweder eingesetzt als Suspension oder als Lösung in THF, wurden, wie erwartet, nur vollständig gesättigte Aminoalkohole erhalten. Mit dem sterisch anspruchsvollen und selektiveren DIBAL und mit Red-Al[®] konnte der gewünschte, ungesättigte Aminoalkohol ebenfalls nicht erhalten werden. Die erhaltenen Produkte konnten nur schlecht aufgereinigt werden. Deshalb waren die ¹³C-NMR-Spektren nicht aussagekräftig und es wurde mit Pd/C/H₂ bei 50 bar, negativ, auf hydrierbare Doppelbindung getestet (Kontrolle mit ¹H-NMR-Spektroskopie). Es wird vermutet, dass bei den verwendeten Cyanacrylaten die Doppelbindung am doppelten Michael-System von Hydrid-Anionen angegriffen und somit gesättigt wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich in 2-Position substituierte 3-Aminopropan-1-ole mit hohem Enantiomerenüberschuss als Ausgangsmaterial für chirale Metallglanzfarbstoffe nicht über enantioselektive Hydrierungen von Cyanacrylaten darstellen ließen. Auch eine alternative Syntheseroute über die entsprechenden ungesättigten Aminoalkohole oder Aminoester ist gelang nicht, da diese nicht aus der Reduktion von Cyanacrylaten darstellbar waren.

4.5 Racematspaltung chiraler Cyanessigsäuren und chiraler 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole

Die Trennung von Enantiomeren ist ein Gebiet der Chemie mit langer Tradition, denn schon 1848 gelang Louis Pasteur die Racematspaltung eines Weinsäuresalzes durch mechanische Auslese in die enantiomerenreinen Kristalle.⁴⁹ Trotz aller Fortschritte in der asymmetrischen Synthese ist die Racematspaltung auch heute noch eine der bedeutendsten Möglichkeiten zur Gewinnung enantiomerenreiner Verbindungen, wie z. B. von Aminosäuren, in der Industrie.

Dabei unterscheidet man die kinetische und die klassische Racematspaltung. Bei der kinetischen Racematspaltung wird ausgenutzt, dass ein Enantiomer bei bestimmten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Hilfsstoffen schneller umgesetzt, z. B. acetyliert, wird als das andere. Dadurch entstehen zwei völlig unterschiedliche Verbindungen, welche auf klassischem Weg, etwa durch Destillation, voneinander getrennt werden können.

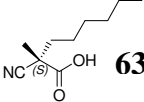
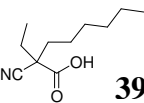
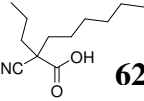
Der kinetischen steht die klassische chemische Racematspaltung mit optisch aktiven Hilfsreagenzien gegenüber, welche auch in dieser Arbeit Anwendung finden sollte. Grundlage der Trennung ist die

stöchiometrische Reaktion des Racemats mit einem chiralen, optisch reinen Hilfsstoff. Die Enantiomere werden dadurch in ein Diastereomerenpaar mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften überführt, die zur Trennung genutzt werden können. Diese Methode wird vor allem dann angewandt, wenn die zu trennenden Enantiomeren saure oder basische Gruppen enthalten, die mit optisch aktiven Basen (z.B. Chinin oder Brucin) bzw. Säuren (z.B. Weinsäure oder Mandelsäure) diastereomere Salze bilden und unterschiedlich auskristallisieren.⁵⁰

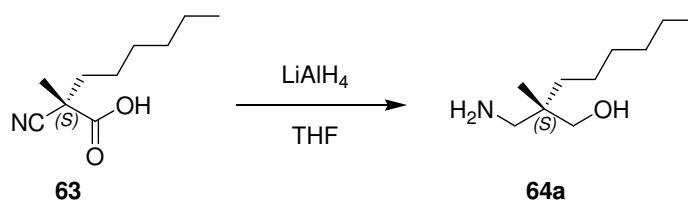
Die Gruppe um J. Knabe benötigte für ihre Untersuchungen an Methylbarbituraten ebenfalls optisch aktive, zweifach alkylierte Cyanessigester- bzw. Säuren als Edukt für ihre Synthesen. Dazu verseiften sie zweifach alkylierte Cyanessigester mit KOH in einem Ethanol-Wasser-Gemisch und gewannen anschließend die optisch reinen Cyanessigsäuren durch Racematspaltung mit dem Alkaloid Chinin.^{40,51} Die für die Racematspaltung mit Chinin benötigten Cyanessigsäuren konnten problemlos, entweder über eine Verseifung der zweifach substituierten Cyanessigesters **40** mit KOH in Wasser/Ethanol zu **62**, oder über die direkte Verseifung mit Iodid durch Umsatz des einfach alkylierten Cyanessigesters **37** mit Methyl- oder Ethyliodid zu **38** oder **39**, dargestellt werden (vgl. B.4.3.1).

Die zu spaltende Cyanessigsäure wurde, wie bei Knabe et al.^{40,51}, mit einem Äquivalent Chinin versetzt und in Methanol gelöst, mit Diethylether überschichtet und im Tiefkühlschrank bei -24 °C gelagert. Bei Ausbleiben der Diastereomerensalz-Fällung wurde nach Bedarf weiterer Diethylether zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Racematspaltung chiraler Cyanessigsäuren mit Chinin.

Cyanessigsäure	R	R'	Bemerkung	ee Aminoalkohol [%]
 63	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	CH_3	Nach 1 Woche bei -24 °C	72
 39	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	CH_2CH_3	Nach 1,5 Woche bei -24 °C ; es konnte nur das Salz beider Antipoden mit Chinin erhalten werden	0
 62	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Keine Fällung des Diastereomerensalzes	0

Das Chinin wurde durch Extraktion mit verdünnter Mineralsäure aus dem Diastereomerensalz entfernt. Die nach Extraktion erhaltene, (S)-konfigurierte, Cyanessigsäure **63** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zum chiralen Aminoalkohol **64a** umgesetzt (vgl. Abb. 56, Syntheseroute **1** und Abb. 55).

Abb. 55: Synthese von **64a**.

Die Racematspaltung war nur bei 2-Cyano-2-methyloctansäure **38** erfolgreich. Von 2-Cyano-2-ethyloctansäure **39** konnte zwar ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden, allerdings zeigte die, nach Entfernung des Chinins, zurückbleibende Säure, im Gegensatz zur Literatur, keine optische Drehung im Polarimeter. Ebenfalls zeigt der daraus resultierende Aminoalkohol keine optische Drehung. Auch bei wiederholtem Versuch der Racematspaltung konnte keine Trennung der Enantiomere erreicht werden. Bei 2-Cyano-2-propyloctansäure **62** konnte in mehreren Ansätzen keine Kristallbildung erreicht werden.

Der Enantiomerenüberschuss von Verbindung **63** wurde auf chiralen GC-Säulen bestimmt.

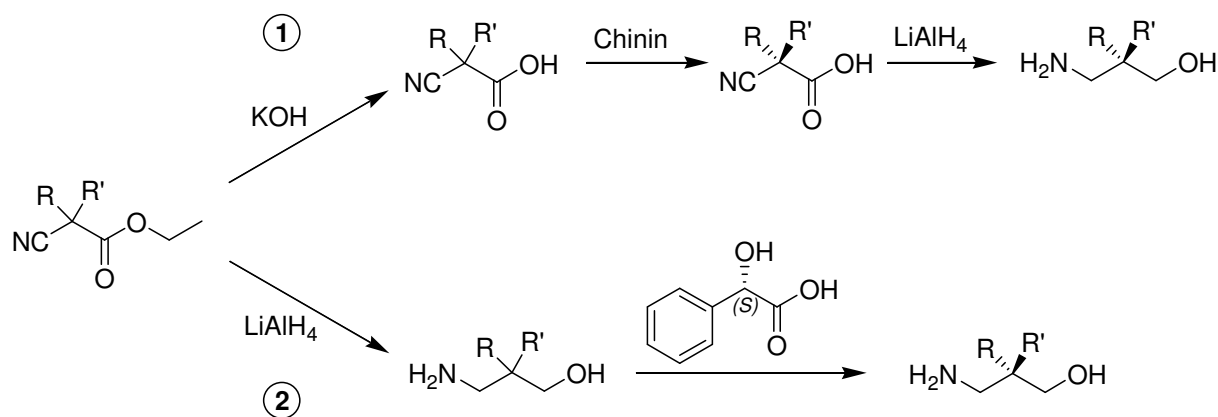


Abb. 56: Racematspaltung racemischer Cyanessigsäuren und Aminoalkohole.

Wegen der schlechten Ergebnisse bei der Racematspaltung chiraler Cyanessigsäure bietet sich an die Racematspaltung direkt mit dem, für die Farbstoffsynthese benötigten, chiralen Aminoalkohol durchzuführen (vgl. Abb. 56, Syntheseroute 2).

Als Hilfsäure zur Spaltung wurde Mandelsäure gewählt. Im Gegensatz zu den oft verwendeten Weinsäurederivaten besitzt die Mandelsäure nur eine Carbonsäuregruppe, welche dann stöchiometrisch das Amin protonieren und das Diastereomerensalz ausbilden kann. Hilfsäuren zur Spaltung mit zwei Säuregruppen haben oft einen Vorteil bei Diaminen, wie z. B. 1,2-Diaminocyclohexan, welche mit Hilfe von Weinsäure sehr gut in die Enantiomere aufgetrennt werden können.⁵² Die Gruppe um T. Vries erzielte mit Mandelsäure und deren Derivaten sehr gute Ergebnisse bei der Racematspaltung verschiedener Amine.⁵³ Dieses sollte nun auf bereits synthetisierte γ -Hydroxy-Amine übertragen werden.

Die Aminoalkohole **47** und **49** sowie die Hilfsäure zur Spaltung (*S*)-(+)-Mandelsäure wurden stöchiometrisch in Methanol gelöst, mit Diethylether überschichtet und entweder bei 4 °C oder im Eisschrank belassen. Das gebildete Diastereomerensalz wurde abfiltriert, aus Diethylether umkristallisiert, die Mandelsäure mit 2 N Natronlauge entfernt und der Aminoalkohol extrahiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst

Tabelle 6: Racematspaltung 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole mit (*S*)-(+)-Mandelsäure.

Aminoalkohol	R	R'	Bemerkung	ee Aminoalkohol [%]
47	(CH ₂) ₅ CH ₃	H	Nach 3 Tagen bei – 24 °C	0
64b	(CH ₂) ₅ CH ₃	CH ₃	Nach 24 h bei 4 °C	83

Das gebildete umkristallisierte Diastereomerensalz wurde mit verdünnter Natronlauge und Diethylether extrahiert. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses auf chiralen GC-Säulen ergab, dass im Fall von Verbindung **47** keine Racematspaltung erfolgt ist und nur der racemische Aminoalkohol zurückgewonnen werden konnte. Für die (*S*)-konfigurierte (Vergleich des Drehsinns mit der Literatur^{40,51}) Verbindung **64b** konnte ein Enantiomerenüberschuss von 83 % bestimmt werden. Die Racematspaltung des Aminoalkohols **49** mit (*S*)-(+)-Mandelsäure lieferte einen besseren Enantiomerenüberschuss als die Racematspaltung der chiralen Cyanessigsäure **38** mit Chinin. Es wurde nur die Verbindung mit dem höheren Enantiomerenüberschuss, **64b**, zum Farbstoff umgesetzt (vgl. B.4.7).

4.6 Synthese enantiomerenreiner 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole durch Verwendung chiraler Auxiliare

Retrosynthetische Überlegungen ergeben für das chirale γ -Hydroxy-Amin zwei weitere Möglichkeiten: zum einen über die Reduktion einer chiralen Cyanessigsäure oder des –esters, zum anderen über die Reduktion einer chiralen β -Aminosäure.

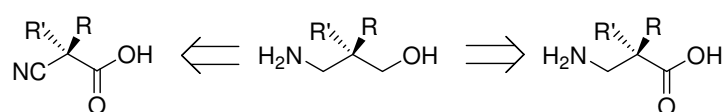


Abb. 57: Retrosynthetische Überlegung zur Synthese chiraler γ -Hydroxy-Amine.

Beide Verbindungen mit unterschiedlichen Resten sind in der Literatur unter Zuhilfenahme chiraler Auxiliare bereits synthetisiert worden.

4.6.1 Die Strategie des chiralen Auxiliars

Bei der Verwendung von chiralen Auxiliaren bedient man sich aus dem „chiralen Pool“ der Natur, macht sich also billige und enantiomerenreine Verbindungen zu nutze. Meist werden die natürlichen Verbindungen, wie etwa Aminosäuren, in wenigen Stufen variiert und anschließend die chirale Information dieser Substanzen in die enantioselective Synthese übertragen. Nach Generierung der neuen stereogenen Zentren lassen sich die verwendeten Auxiliare oftmals abspalten, zurückgewinnen und wieder verwenden.

Bekannte Auxiliare wurden von A. Evans entwickelt, indem er in einem ersten Schritt eine natürliche Aminosäure reduzierte und sie anschließend mit einem CO-Äquivalent, wie etwa Diethylcarbonat, zum Oxazolidinon umgesetzt hat.

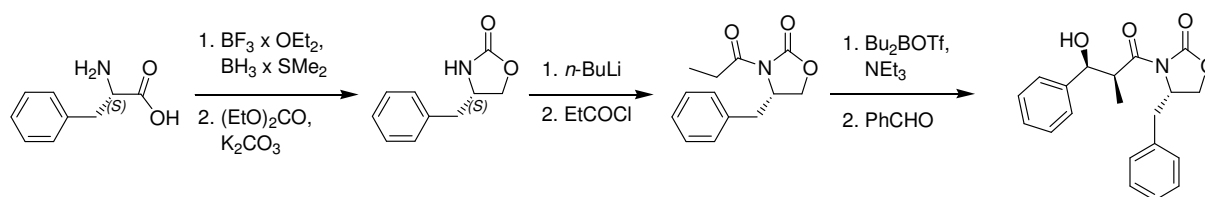


Abb. 58: Synthese eines Evans-Auxiliars aus L-Phenylalanin und anschließender Verwendung in einer diastereoselektiven Synthese.

In Abb. 58 ist beispielhaft die Synthese solch eines Auxiliars aus L-Phenylalanin mit anschließender Verwendung in einer diastereoselektiven Reaktion gezeigt. In einem ersten Schritt wird L-Phenylalanin reduziert und mit Diethylcarbonat zum fertigen Auxiliar umgesetzt. In einem weiteren Schritt wird, nach Deprotonierung der Amidgruppe mit *n*-BuLi, Propionsäurechlorid verknüpft. Anschließend erfolgt die diastereoselektive Umsetzung über ein Borenolat mit Benzaldehyd, in der zwei neue stereogene Zentren mit sehr hoher Stereoselektivität gebildet werden. Neben Aldoladditionen lassen sich mit Hilfe solcher Auxiliare z. B. auch Hydroxylierungen, Acylierungen, Michael-Additionen und Diels-Alder-Reaktionen mit sehr guten Stereoselektivitäten durchführen.^{54,55,56,57}

4.6.2 Syntheseveruche mit einem Imidazolidinon-Auxiliar

Der Gruppe um T. Katsuki gelang es unter Verwendung von (2*R*,5*R*)-2,5-Bis(methoxymethoxymethyl)pyrrolidin als chirales Auxiliar Cyanessigsäure zweifach asymmetrisch zu alkylieren:⁵⁸

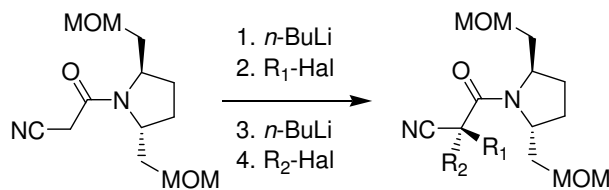


Abb. 59: Zweifache asymmetrische Alkylierung von Cyanessigsäure unter Verwendung von chiralen Pyrrolidinen.

Die zweifache Alkylierung aus Abb. 59 wurde mit Methyl als R_1 und Ethyl, Benzyl oder Allyl als R_2 mit gutem Diastereomerenverhältnis durchgeführt. Allerdings ist die Darstellung des Pyrrolidin-Auxiliars über mehr als 6 Stufen sehr aufwändig,⁵⁹ weshalb in dieser Arbeit ein anderes Auxiliar Verwendung finden sollte.

Das hier verwendete Auxiliar **65**, ein Imidazolidinon, ist nur in einer Stufe aus natürlichem (1*R*,2*S*)-Ephedrinhydrochlorid und Harnstoff aus der Schmelze zugänglich (vgl. Abb. 60). Die Aufreinigung erfolgt durch einfache Umkristallisation aus Ethanol. Neben der sehr einfachen Synthese und damit der Herstellung in beliebiger Menge ist ein weiterer Vorteil dieses Auxiliars das sehr preiswerte Edukt Ephedrin. Des Weiteren liefert das Auxiliar in stereoselektiven Synthesen sehr gute Diastereomerenverhältnisse.^{60,61,62} Nachteil ist zum einen die kleine Ausbeute von nur etwa 60 % und zum anderen der bürokratische Aufwand über die BfArM, da Ephedrinhydrochlorid, als Ausgangssubstanz für Amphetamine, unter das Grundstoffüberwachungsgesetz (GüG) fällt.⁶³

Das zur Herstellung von **66** benötigte Cyanessigsäurechlorid wird aus Umsetzung von Cyanessigsäure mit PCl_5 in Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. Der Ether wird zuerst abdestilliert und anschließend wird das gebildete Phosphorylchlorid und die Cyanessigsäure bei 70 °C im Feinvakuum überdestilliert. Aus dem Vorlagekolben wird das POCl_3 im Feinvakuum bei Raumtemperatur entfernt und man erhält das reine Cyanessigsäurechlorid. Dieses sollte innerhalb eines Tages zur Synthese eingesetzt werden, da es sich, auch unter absolutem Luftausschluss und bei Lagerung im Tiefkühlschrank bei -24 °C, zu einem braunen Feststoff zersetzt.⁶⁴

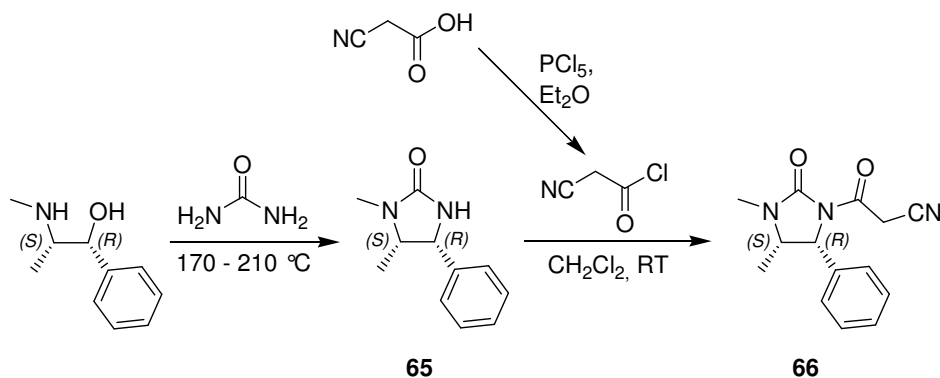


Abb. 60: Synthese des Imidazolidinon-Auxiliars **65 und Synthese von **66**.**

Entgegen den gängigen Standardvorschriften^{54,62} wird bei der Bildung des Säureamids **66** keinerlei Base, verwendet. Wird vor Zugabe des Cyanessigsäurechlorids eine Base, *n*-BuLi oder NEt₃, bei -78 °C zur Deprotonierung der NH-Funktion bzw. zum Abfangen des gebildeten HCl zugegeben, so erfolgt die Bildung von **66** in nur sehr geringer Ausbeute von unter 5 %. Etwa 50 % sind nicht umgesetzten Auxiliar **65**, der Rest wurde nicht weiter charakterisiert.

Die Umsetzung von Cyanessigsäurechlorid mit dem Auxiliar **65** zu **66** erfolgt lediglich bei Raumtemperatur in Dichlormethan ohne Zugabe von Base. Nach Umkristallisation aus Ethanol konnte **66** in etwa 65 Prozent Ausbeute erhalten und charakterisiert werden.

Für die erste asymmetrische Alkylierung wurde von **66** bei -78 °C mit LDA oder *n*-BuLi das Enolat gebildet und anschließend mit Methyljodid erfolgreich zu **67** umgesetzt. Die zweite asymmetrische Alkylierung sollte analog erfolgen. Allerdings war die Umsetzung von **67** weder mit Butyliodid, noch mit Benzylbromid, noch mit Allylbromid zum zweifach asymmetrisch alkylierten Cyanessigsäureamid erfolgreich. Auch eine einfache Alkylierung von **66** mit Butyliodid, Benzylbromid oder Allylbromid war nicht erfolgreich (vgl. Abb. 61).

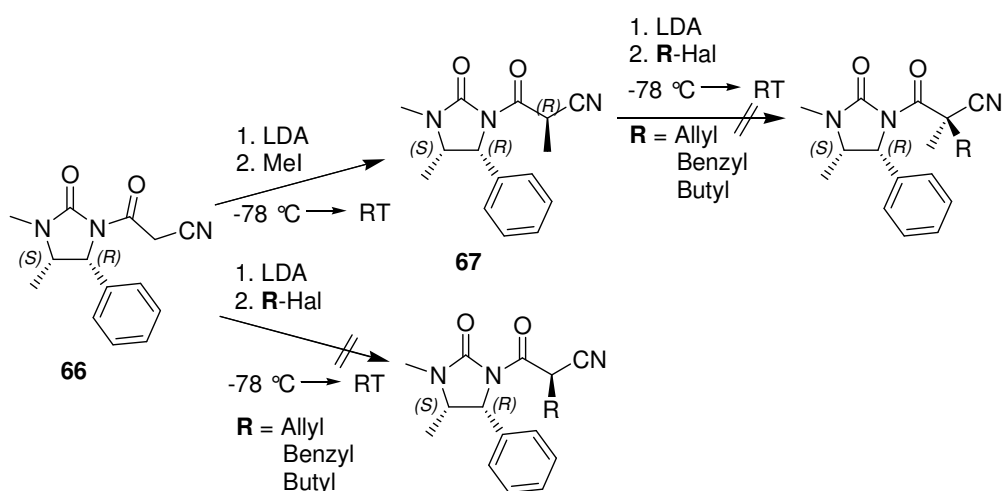


Abb. 61: Synthesversuch der zweifachen Alkylierung von **66**.

Es wird vermutet, dass die Phenylgruppe des Auxiliars sterisch zu anspruchsvoll ist und somit nur noch das kleine Methyljodid nucleophil angegriffen werden kann. Verwunderlich ist allerdings, dass die Umsetzung mit Allylbromid, welche ja über einen S_N2'-Mechanismus ablaufen sollte, ebenfalls nicht erfolgreich war. Als Versuch zu einer erfolgreichen Alkylierung wurde **66** bei 0 °C mit *n*-BuLi deprotoniert, mit Butyliodid versetzt und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die durch die Erwärmung zu erwartende Verminderung der Stereoselektivität der Umsetzung wäre nicht weiter problematisch, da bei der geplanten zweiten Alkylierung mit Methyljodid nach Umsatz mit Base zuerst wieder ein planarer Übergangszustand vorliegen würde. Der weitere Angriff an das Methyljodid wäre der entscheidende, stereoselektive, welcher erst die Konfiguration und das *R/S*-Verhältnis der zweifach alkylierten Cyanessigsäure bestimmen würde.

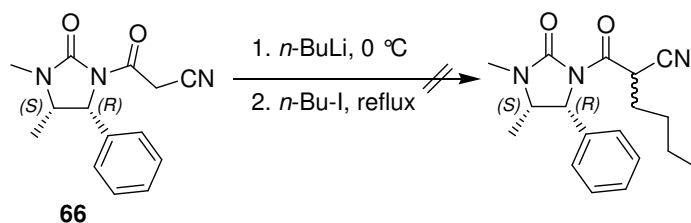


Abb. 62: Umsatz von **66** mit Butyliodid.

Die Umsetzung war, entgegen den Erwartungen, ebenfalls nicht erfolgreich. NMR-Spektroskopische Untersuchungen der aufgearbeiteten Reaktion zeigten zum einen keine Veränderung der für die Cyanoessigsäure charakteristischen Signale bei 4.25 ppm und zum anderen freies Butyliodid, welches neben **66** vorlag. Massenspektroskopische Untersuchungen zeigten zwar einfach und zweifach alkyliertes Edukt **66**, jedoch nur als Nebenprodukt in nicht ausreichender Menge für weitere Umsetzungen. Somit war diese Synthesestrategie über eine zweifache, diastereoselektive, Alkylierung unter Verwendung des Imidazolidinon-Auxiliars **65** mit anschließend geplanter reduktiven Abspaltung zur Darstellung eines 2,2' substituierten 3-Aminopropan-1-ols mit hohem Enantiomerenüberschuss nicht erfolgreich.

4.6.3 Stereoselektive Synthese mit einem Pyrimidinonauxiliar

Zur Synthese von einfach- bzw. zweifach substituierten β -Aminosäuren an α -Position wurde von Juaristi et al. erfolgreich ein enantiomerenreines Pyrimidinonauxiliar eingesetzt.^{65,66,67}

Das Pyrimidinonauxiliar wird aus der leicht zugänglichen und billigen Aminosäure L-Asparagin in fünf Stufen nach Literatur synthetisiert:^{68,67}

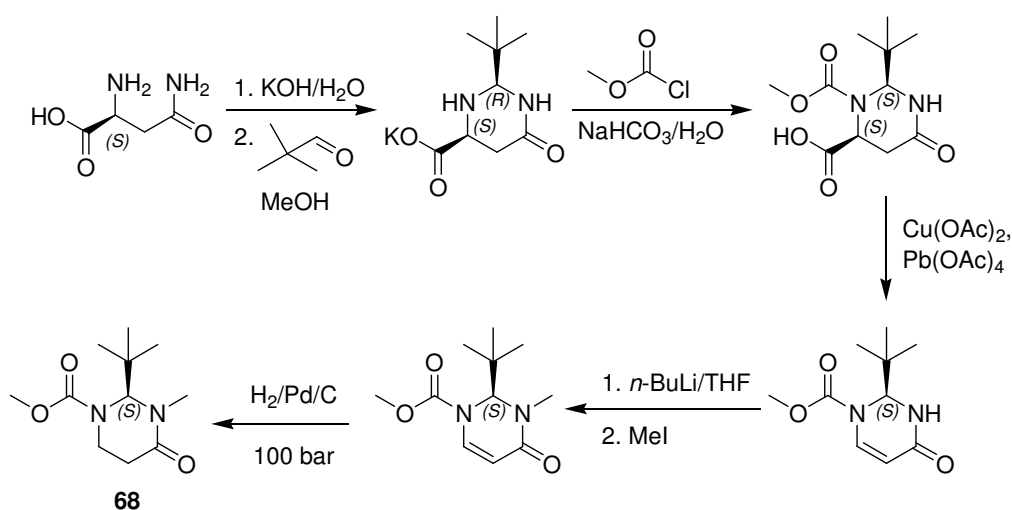


Abb. 63: Synthese des Pyrimidinonauxiliars **68** aus L-Asparagin.

Das Kaliumsalz von L-Asparagin wird mit Pivalaldehyd in Methanol zu einem chiralen Pyrimidinon kondensiert und anschließend wird die Aminfunktion mit Methylformiat geschützt. Decarboxilierung mit Blei(IV)Acetat und Kupfer(II)Acetat liefert ein ungesättigtes Pyrimidinon, dessen Amidfunktion mit *n*-BuLi und Methyljodid methyliert und anschließend mit Palladium/Kohle bei 100 bar Wasserstoffdruck zum Pyrimidinonauxiliar **68** hydriert wird.

Von **68** wird mit LDA das Lithium-Enolat gebildet und Umsetzung mit dem Elektrophil *n*-Butyliodid liefert **69a** in guter Ausbeute von 75 Prozent.

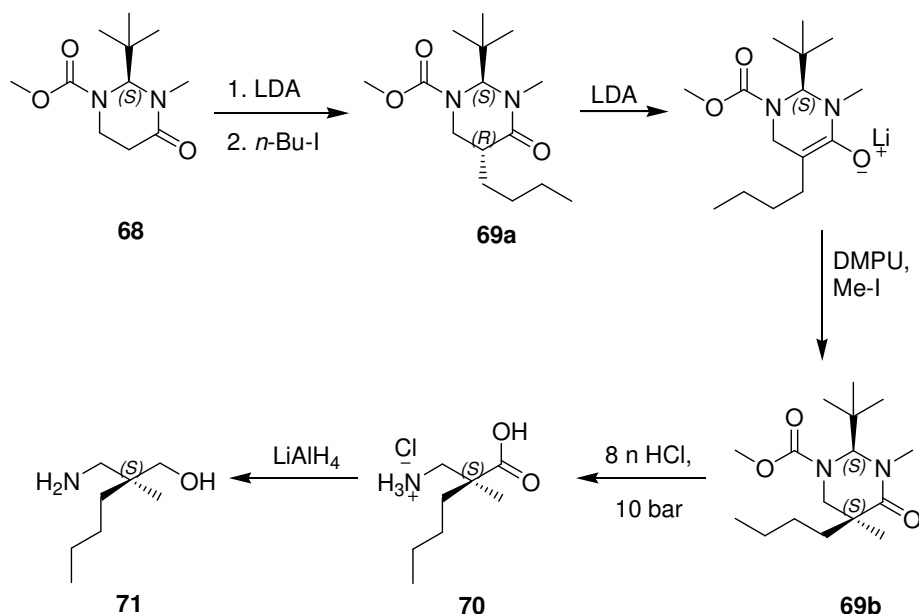


Abb. 64: Synthese des chiralen Aminoalkohols **71**, ausgehend vom Pyrimidinonauxiliar **68**.

Für die stereoselektive Alkylierung von **69a** wurde wiederum mit LDA das Lithium-Enolat gebildet und anschließend mit Methyljodid und DMPU als Co-Solvens umgesetzt. Es wurde **69b** in guter Ausbeute von 82 Prozent erhalten. Dieses wurde erfolgreich mit 8 N HCl bei 140 °C und 10 bar Druck zum Hydrochlorid der in α,α' -Position substituierten β -Aminosäure **70** umgesetzt. Eine Ionenaustauschchromatographie wie in der Literatur wurde nicht durchgeführt, **70** wurde sofort weiter umgesetzt. Reduktion lieferte den chiralen Aminoalkohol **71**. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgte mittels GC auf chiralen Säulen und lieferte einen *ee*-Wert von 93 % für den chiralen Aminoalkohol **71**. Das Ergebnis ist vergleichbar mit dem in der Literatur angegebenen Wert.⁶⁷

4.7 Synthese chiraler Metallglanzfarbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen mit hohem Enantiomerenüberschuss

Die in Kapitel B.4.5 und B.4.6 synthetisierten chiralen Aminoalkohole **64b** und **71** wurden nach der Standardvorschrift mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** in einer Imidazolschmelze zum symmetrisch substituierten Perylenbisimid umgesetzt. Des Weiteren wurde auch L-Norephedrin ((1*R*,2*S*)-2-Amino-1-phenylpropan-1-ol), das eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit mit den verwendeten 2,2' substituierten 3-Aminopropan-1-olen aufweist, mit **1** zum symmetrisch substituierten Perylenfarbstoff **74** umgesetzt.

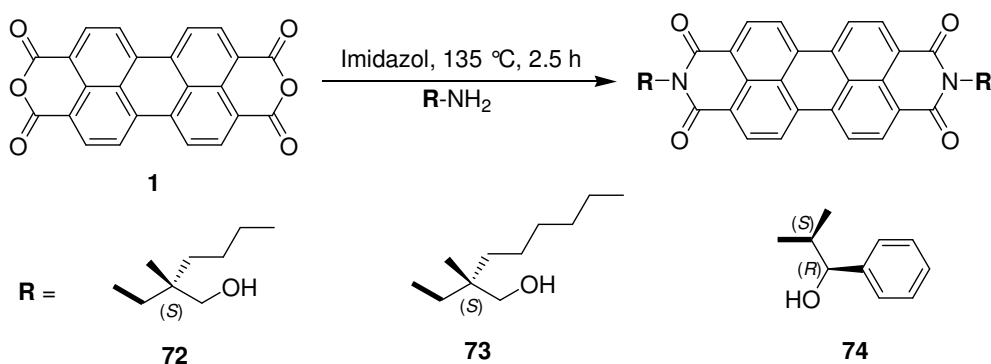


Abb. 65: Synthese der chiralen Metallglanzfarbstoffe **72**, **73** und **74**.

Die Farbstoffe wurden säulenchromatographisch aufgereinigt, vollständig charakterisiert und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht.

4.7.1 Optische Eigenschaften Perylenbisimide aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen mit hohem Enantiomerenüberschuss

Die Farbstoffe **72** bis **74** zeigen die für Perylenbisimide typischen UV/Vis-Banden bei 460, 490 und 528 nm in der Absorption und bei 535 und 574 nm in der Emission. Der Farbstoff **74** zeigt noch eine zusätzliche Absorptionsbande von 250 bis 270 nm für den Arylrest der Seitenkette.

Die Farbstoffe **72** bis **74** zeichnen sich durch einen metallischen Glanz aus. Farbstoffe **72** und **73** zeigen einen rötlich-metallischen Glanz, Farbstoff **74** ist schwarz-metallisch glänzend.

Alle synthetisierten Farbstoffe wurden in einem Varian Cary 5000 mit einer Ulbrichtkugel auf ihr UV/Vis-Reflektionsvermögen untersucht.

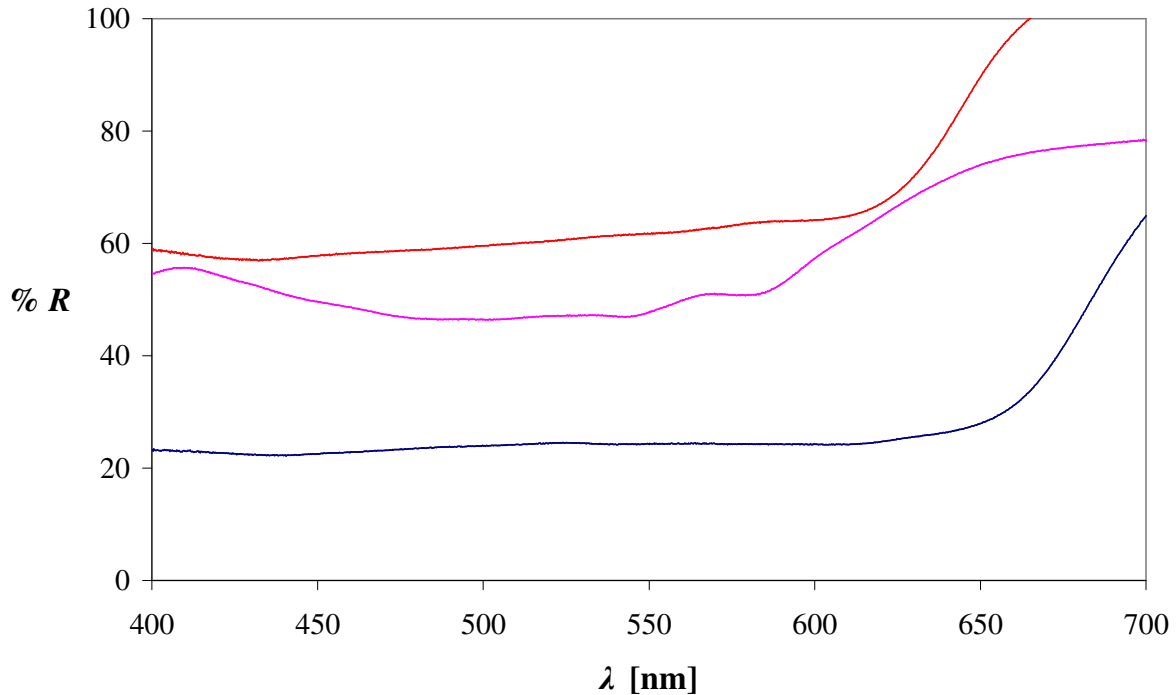


Abb. 66: Reflektionsspektren der Farbstoffe 72-74; 72 (rosa), 73 (rot) und 74 (blau).

Die Reflektionsmessungen bestätigen den optischen Eindruck für Farbstoff **72** und **73**. Das Spektrum des Farbstoffs **72** zeigt eine leichte Feinstruktur um die Absorptionsbanden des Farbstoffes. Farbstoff **74** zeigt im Spektrum nur eine geringe Reflektivität, obwohl augenscheinlich schwarz-glänzende Kristalle vorliegen. Auch mehrfache Messungen der Probe ergaben keine höhere Reflektivität. Ein Grund für diesen geringen Wert ist nicht ersichtlich.

Verglichen mit den bereits aus der Literatur bekannten, perylenbasierenden Metallglanzpigmenten³² ergeben sich für die Farbstoffe **72** und **73** Werte für die Reflektion in derselben Größenordnung.

B. 5 Chirale Metallglanzfarbstoffe aus reduzierten Aminosäuren

In Kapitel B. 4 konnte gezeigt werden, dass Farbstoffe aus unterschiedlich 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen einen stabilen Metallglanz zeigen. Neben den Variationen des als Ausgangsmaterial verwendeten Aminoalkohols³² an 2- und 2'-Position soll im Rahmen dieser Arbeit auch getestet werden, ob Farbstoffe aus chiralen 2-Aminopropan-1-olen ebenfalls stabilen Metallglanz zeigen. Die „Reduzierung“ um eine CH₂-Gruppe soll zunächst an 3-Position erfolgen. Retrosynthetische gesehen sollte der, aus dieser Variation resultierende, 2,2'-substituierte 2-Aminopropan-1-ol leicht aus Aminosäuren synthetisierbar ist.

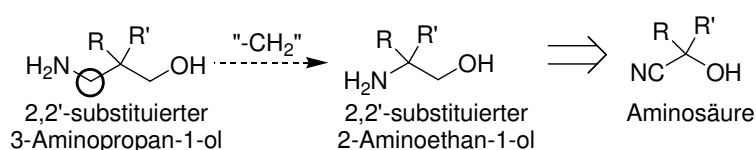


Abb. 67: Retrosynthesekonzept zur Variation von 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen. Aminosäuren als Ausgangsmaterial für chirale 2,2'-substituierte 2-Aminoethan-1-ole.

Aminosäuren und deren Derivate als Edukte für chirale und enantiomerenreine Metallglanzfarbstoffe einzusetzen ist eine elegante Lösung. Die Aminosäuren gehören zum so genannten „chiralen Pool“ der Natur, sind somit meist leicht zugänglich. Sie besitzen ein enantiomerenreines, stereogenes Zentrum, welches durch eine Reduktion der Carbonsäuregruppe mit Metallhydriden nicht racemisiert. Somit kann die chirale Information sehr einfach in das Zielmolekül, den chiralen Farbstoff, übertragen werden.

5.1 Synthese 2,2'-substituierter 2-Aminoethan-1-ole

Bei der Auswahl der zu reduzierenden Aminosäuren und deren Derivate sollte weitestgehend am Aminoalkohol aus Kapitel 4.3 orientiert werden weil das Auftreten weiterer funktioneller Gruppen in den Seitenketten vermieden werden sollte.

Derivate von Leucin und Lysin, Norleucin und Norlysin, bzw. deren Aminoalkohole, zeigen die größte strukturelle Ähnlichkeit mit den ursprünglichen 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen. Des Weiteren wurde auch reduziertes Alanin, (*S*)-(+)-Aminopropanol, und, zur Vervollständigung der Farbstoffreihe, (*S*)-(+)-Aminobutanol zur Farbstoffsynthese verwendet.

Farbstoff **74** aus L-Norephedrin, mit einem Aromaten in der Seitenkette, zeigt ebenfalls metallischen Glanz. Daher wurde neben den Aminosäuren mit Alkylresten auch Aminosäuren mit Arylresten redu-

ziert, um sie zu den entsprechenden Farbstoffen umzusetzen. L-, D- und DL-Phenylalanin lassen sich leicht zu Aminoalkoholen reduzieren.^{54,69} Des Weiteren wurden die Aminoalkohole L-Tyrosinol und L-Tryptophanol zur Farbstoffsynthese verwendet.

5.2 Synthese chiraler Perylenbisimide aus 2,2'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen

Die in B.5.1 genannten Aminoalkohole wurden nach der Standardvorschrift mit Perylen-3,4:9,10-tetra-carbonsäurebis-anhydrid **1** bei 135 °C in einer Imidazolschmelze zu symmetrisch substituierten Perylenbisimiden umgesetzt.

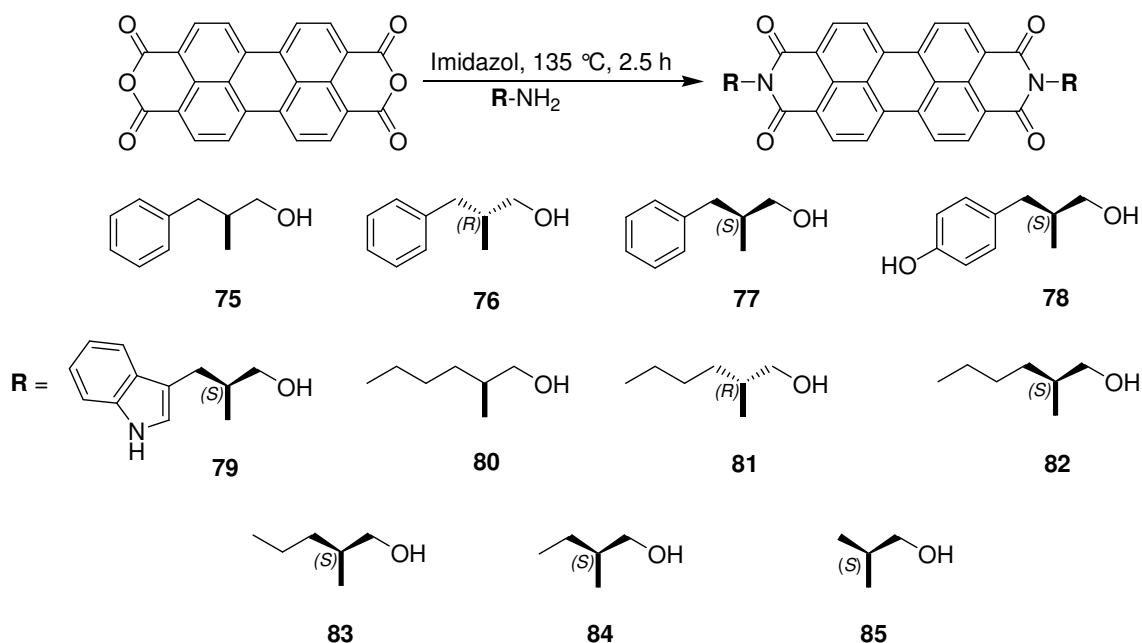


Abb. 68: Synthese der symmetrisch substituierten Perylenbisimide **75** bis **85** aus reduzierten Aminosäuren.

Die synthetisierten Farbstoffe wurden säulenchromatographisch aufgereinigt, vollständig charakterisiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Bis auf die Farbstoffe **79**, **84** und **85** sowie der Farbstoffe mit racemischem Rest, **75**, weisen alle einen metallischen Glanz auf.

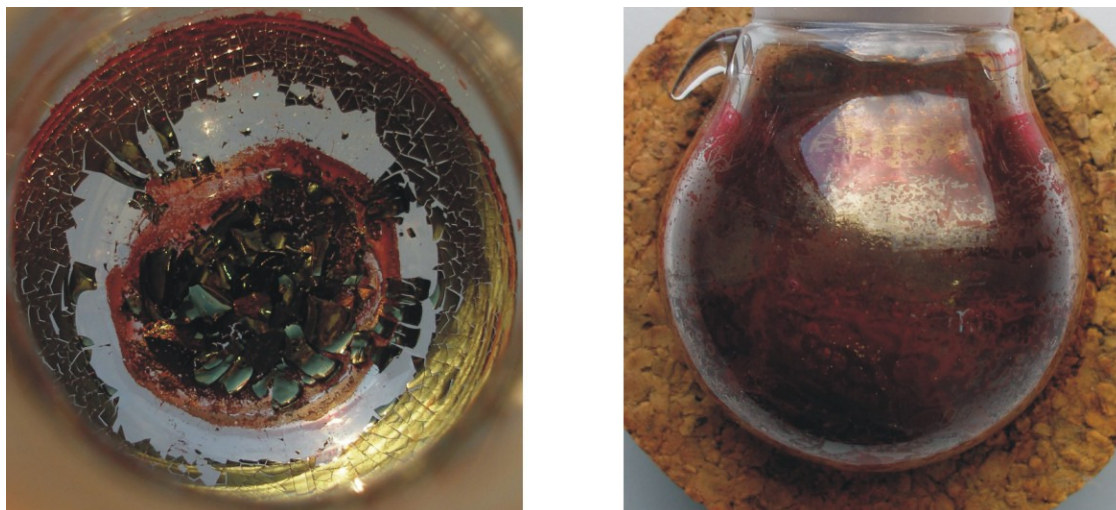


Abb. 69: Metallglanz der Farbstoffe 81 (links) und 77 (rechts).

Wie auch in Abb. 69 zu sehen, kristallisieren die Farbstoffe mit den Resten D-, L- Norlysinol (in Abb. 69 links), D-, L- Phenylalaninol (in Abb. 69 rechts) und L-Norleucinol in dünnen Plättchen mit einem schwarz-rot-metallischen Glanz.

Die Aufreinigung der Farbstoffe **78** und **79** gestaltete sich wegen der intermolekular ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen und der dadurch bedingten schlechten Löslichkeit als schwierig. Die Chromatographie gelang im Falle des Farbstoffes aus L-Tyrosinol nur mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/DMF 1:1, wobei anzunehmen ist, dass DMF die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aufbricht. Farbstoff **78** zeigt nach der Aufreinigung einen roten metallischen Glanz, wohingegen Farbstoff **79** nur als mattes, rotes Pulver vorliegt.

Die Perylenbisimide aus (S)-(+)-Aminobutanol, **84**, und (S)-(+)-Aminopropanol, **85**, welches pigmentartigen Charakter besitzt, weisen keinen metallischen Glanz mehr auf. Diese Beobachtung ist ähnlich wie die in der Literatur und in B.4.3 beschriebenen. Auch dort tritt erst ein Metallglanz mit Alkylresten größer Ethyl auf.³²

In nachfolgender Tabelle 7 sind die Metallglanzeigenschaften der synthetisierten Farbstoffe zusammengefasst.

Tabelle 7: Metallglanzeigenschaften der Farbstoffe 75 bis 85 im Überblick.

Farbstoff	Metallglanzeigenschaften
75, 84, 85	kein metallischer Glanz
76, 77, 81, 82, 83, 80	Schwarz-rot metallisch glänzende Plättchen
78	Rot-metallisch glänzendes Pulver

5.2.1 Optische Eigenschaften chiraler Perylenbisimide aus reduzierten Aminosäuren

Von Farbstoff **85** konnte wegen des pigmentartigen Charakters keine UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzmessung durchgeführt werden. Die Farbstoffe **75** bis **84** zeigen die für Perylenbisimide typischen Banden bei 460, 490 und 528 nm in der Absorption und bei 535 und 574 nm in der Emission. Die Farbstoffe **75** bis **79** zeigen noch eine zusätzliche Absorptionsbande von 250 bis 270 nm für den Arylrest der Seitenkette.

Alle Farbstoffe wurden in einem Varian Cary 5000 mit einer Ulbrichtkugel auf ihr Reflektionsvermögen untersucht (vgl. auch B.4.2).

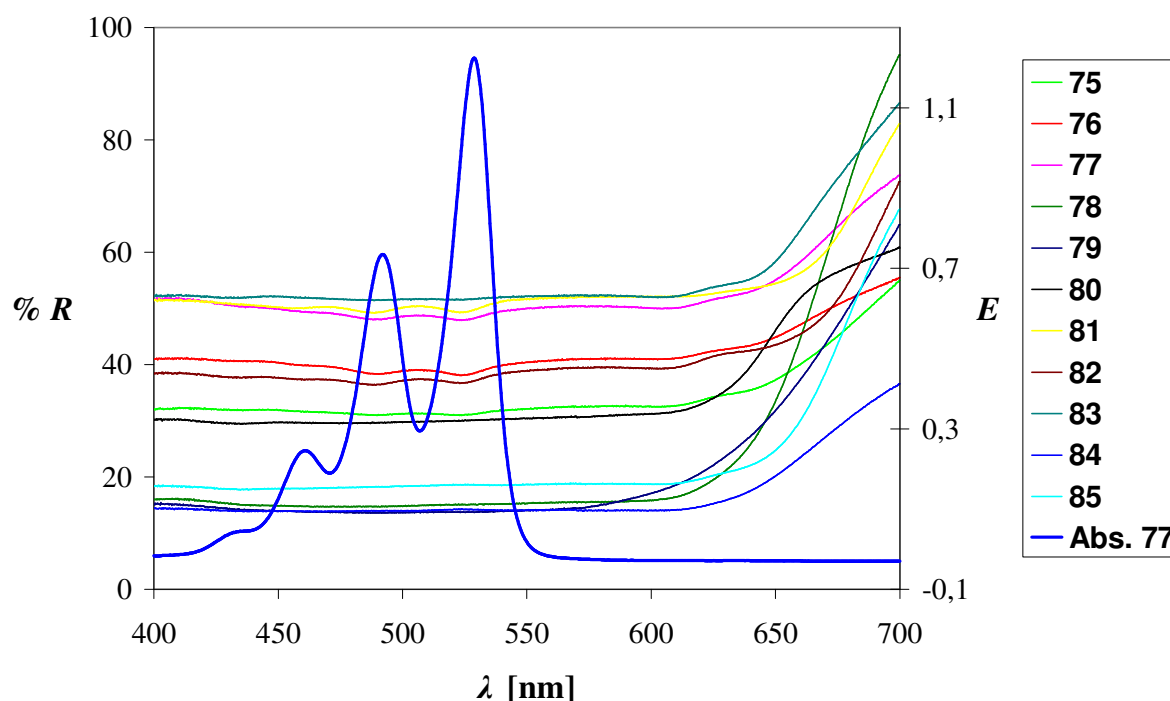


Abb. 70: Festkörper-Reflektionsspektren der Farbstoffe **75** bis **85**.

Die Reflektionsmessungen bestätigen den optischen Eindruck. Vor allem die enantiomerenreinen Farbstoffe aus Phenylalaninol (**76** und **77**) und Norleucinol (**81** und **82**) zeigen eine sehr gute Reflektion des Lichtes mit Feinstruktur um die Absorptionsmaxima der Standard-Perylenbisimide. In ihrem Reflektionsvermögen sind die Farbstoffe aus reduzierten Aminosäuren, ohne die Farbstoffe **79**, **84** und **85**, mit den bekannten Metallglanzfarbstoffen auf Basis der Perylenbisimide³¹ vergleichbar.

Von den chiralen Farbstoffen mit zusätzlichem π -System in der Seitenkette, **76**, **77**, **78** und **79**, wurde ein CD Effekt erwartet.

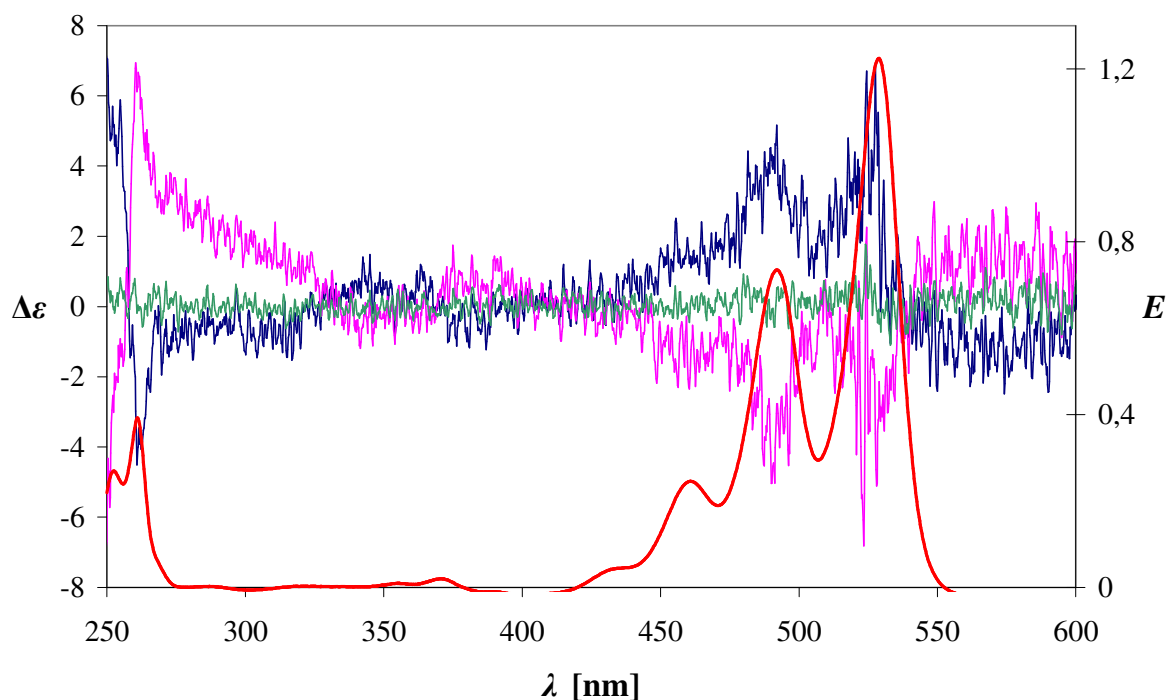


Abb. 71: CD-Spektren der Verbindungen **75** (grün), **76** (blau) und **77** (rosa); Absorptionsspektrum der Verbindung **77** (rot).

In Abb. 71 sind die CD-Spektren der Farbstoffe aus Phenylalaninol dargestellt. Beim racemischen Farbstoff **75** tritt, wie erwartet, kein CD-Effekt auf. Die Farbstoffe **78** und **79** zeigen ebenfalls einen CD-Effekt. Die Spektren (ohne Abbildung) sind dem von Verbindung **76** ähnlich. Die Größe des Effektes ist deutlich geringer als etwa bei den chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffen aus B. 2, jedoch vergleichbar mit chiralen Perylenfarbstoffen aus der Literatur.¹³

B. 6 Stabile chirale Metallglanzfarbstoffe aus 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen

6.1 Verwendung reduzierter Alkyl-Cyanhydrine

Wie auch in Kapitel B. 5 soll der ursprüngliche 2,2'-substituierte 3-Aminopropan-1-ol durch das „Weglassen“ eines CH₂-Spacers leicht verändert werden und die, aus diesen chiralen Aminoalkoholen resultierenden, Farbstoffe auf ihren Metallglanz hin untersucht werden.

Retrosynthetisch gesehen sollten diese 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-ole sehr leicht aus chiralen Cyanhydrinen darstellbar sind, wobei für R und R' *n*-Alkylketten gewählt wurden:

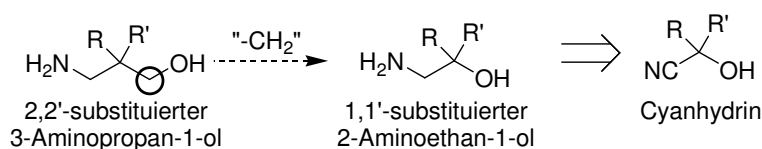


Abb. 72: Retrosynthesekonzept zur Variation von 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen. Cyanhydrine als Ausgangsmaterial für chirale 1,1'-substituierte 2-Aminoethan-1-ole.

6.1.1 Synthese racemischer 1,1'-Alkyl-substituierter 2-Aminoethan-1-ole

Die racemischen Cyanhydrine wurden nach einer Standardvorschrift aus aliphatischen Ketonen und in situ erzeugter Blausäure synthetisiert,⁷⁰ ohne weitere Aufreinigung in einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Diethylether reduziert und destillativ aufgereinigt.

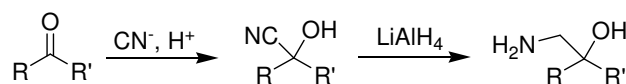
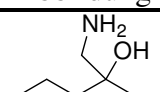
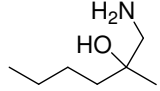
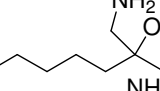
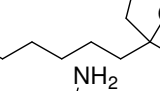
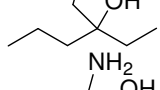
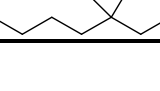


Abb. 73: Darstellung von 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen aus Cyanhydrinen.

Nachfolgende Tabelle 8 zeigt die auf diesem Weg gewonnenen Aminoalkohole. Verbindungen **86** bis **91** wurden in moderaten Ausbeuten von 16 % bis 25 % erhalten, die aus Ethylketonen resultierenden Amine konnten nur in schlechten Ausbeuten von unter 10 % erhalten werden. Die Umsetzung von Nonan-3-on gelang nicht. Dies kann durch den steigenden lipophilen Charakter und damit die erschwerte Umsetzung zum Cyanhydrin erklärt werden.

Tabelle 8: Synthetisierte der racemischen 1,1'-Alkyl-substituierten 2-Aminoethan-1-ole 86 bis 91.

	R	R'	Abbildungung
86	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	
87	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃	
88	(CH ₂) ₄ CH ₃	CH ₃	
89	(CH ₂) ₅ CH ₃	CH ₃	
90	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	
91	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₂ CH ₃	

6.1.2 Symmetrisch substituierte Farbstoffe aus racemischen 1,1'-Alkyl-substituierten 2-Aminoethan-1-olen

Die auf diesem Weg synthetisierten β -Hydroxy-Alkyl-Amine **86** bis **91** wurden nach einer Standardvorschrift mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimidrid **1** bei 135 °C in einer Imidazolschmelze zu symmetrisch substituierten Perylenbisimidinen umgesetzt.

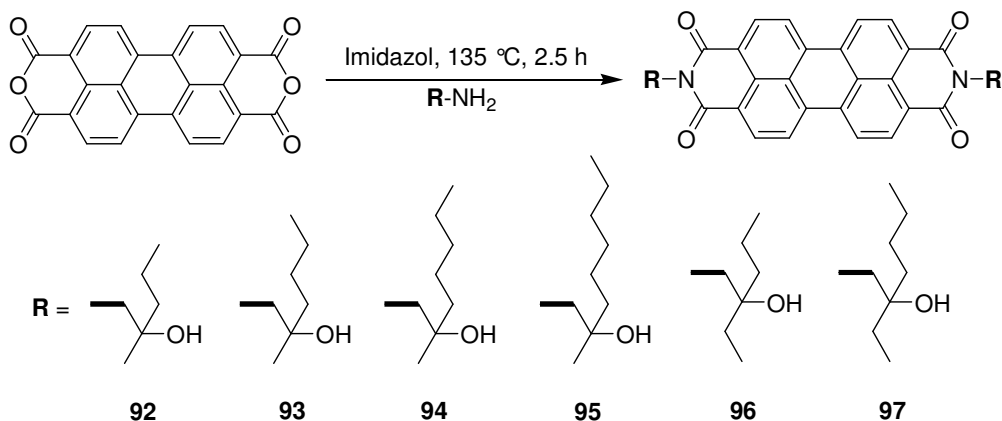


Abb. 74: Symmetrisch substituierte Metallglanzfarbstoffe **92** bis **97** aus racemischen β -Hydroxy-Alkyl-Aminen.

Die Farbstoffe wurden säulenchromatographisch aufgereinigt, vollständig charakterisiert und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht.

6.1.3 Optische Eigenschaften racemischer Perylenbisimide aus 1,1'-Alkylsubstituierten 2-Aminoethan-1-olen

Die Farbstoffe **93** und **97** zeigen nur leichten metallischen Glanz. Die Farbstoffe **92** und **94** bis **96** zeichnen sich, zum Teil schon im Rohzustand, durch starken metallischen Glanz aus.

Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren zeigen die für Perylenbisimide typischen Banden bei 460, 490 und 528 nm in der Absorption und Banden bei 535 und 577 nm in der Emission.

Von diesen synthetisierten Verbindungen fällt besonders Farbstoff **96** durch seinen, schon im Rohzustand, sehr ausgeprägten bronze-metallischen Glanz auf, wobei er in dünnen, stark glänzenden Plättchen kristallisiert. Lässt man den Farbstoff aus konzentrierter Chloroformlösung langsam auskristallisieren, so zeigt sich eine auffällige, winkelabhängige Reflektion des Lichtes. Der Farbstoff weist je nach Betrachtungswinkel eine andere Farbe auf. Von Farbstoff **96** wurden bei der CIBA in Basel Rasterelektronenmikroskopaufnahmen angefertigt^{iv}, welche die auskristallisierten Plättchen sehr gut zeigen.

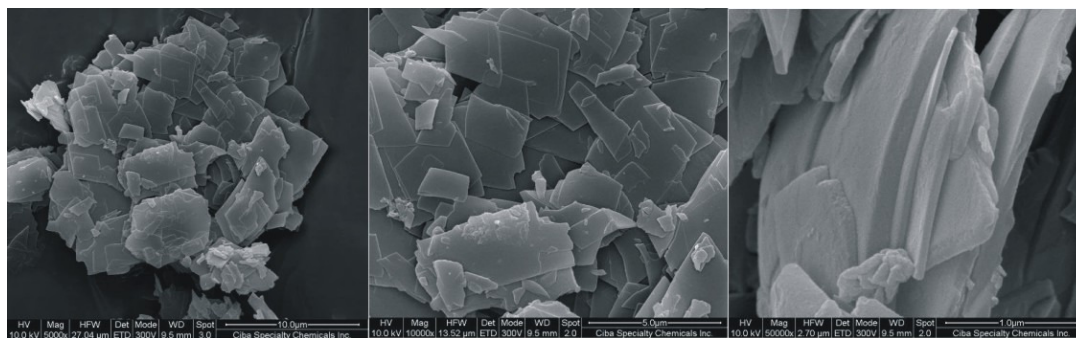


Abb. 75: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Farbstoff 96.



Abb. 76: Metallglanz Farbstoff 96.

^{iv} Mein spezieller Dank an Herrn Dr. Leonhard Feiler für die Messungen der REM-Aufnahmen.

Alle synthetisierten Farbstoffe wurden in einem Varian Cary 5000 mit einer Ulbrichtkugel auf ihr Reflektionsvermögen untersucht.

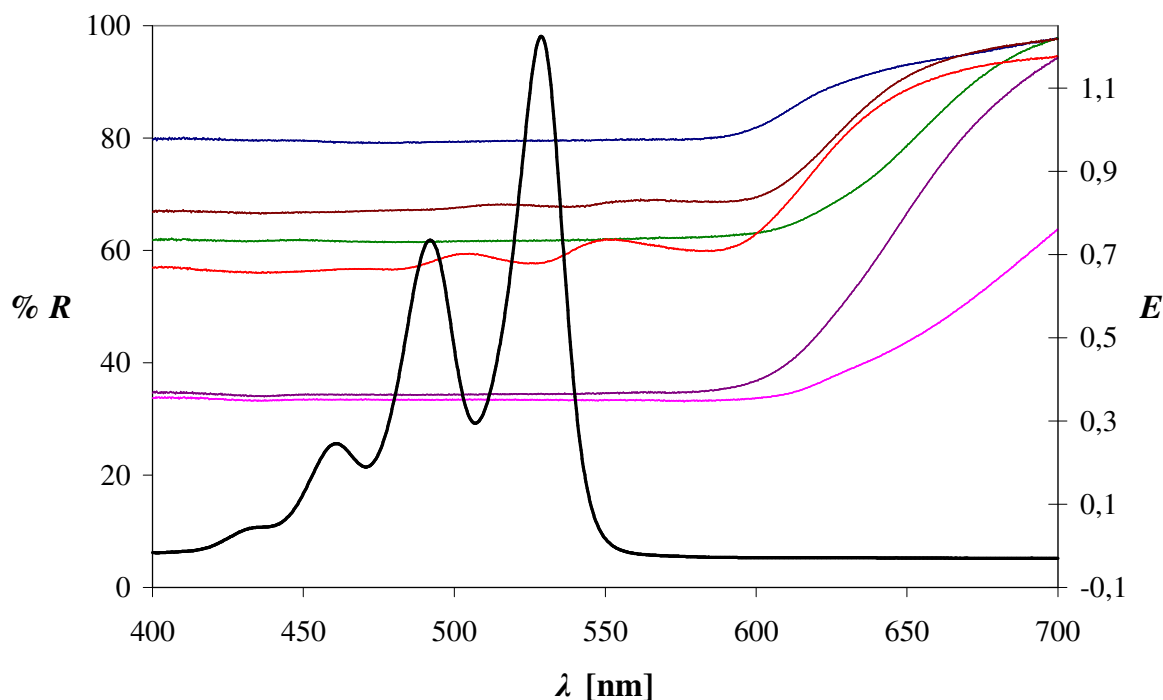


Abb. 77: Reflektionsspektren der Farbstoffe 92-97; 92 (blau), 93 (lila), 94 (grün), 95 (braun), 96 (rot) und 97 (rosa); Absorptionsspektrum von 96 (schwarz).

Die Reflektionsmessungen bestätigen den optischen Eindruck. Die Farbstoffe aus **86**, **88** und **89** zeigen eine sehr gute Reflektion des Lichtes, jedoch ohne große Feinstruktur im Spektrum. Kristallisiert man **96** aus wenig Chloroform oder Dichlormethan um, so resultieren stark metallisch glänzende Farbstoffplättchen. Das Festkörperspektrum von umkristallisiertem **96** zeigt eine ausgeprägte Feinstruktur um die Absorptionsmaxima der Standard-Perylenbisimide.

Die Farbstoffe **93** und **97** zeigen eine geringere Reflektion des Lichtes. Auch eine Umkristallisation aus Chloroform ergab keine Steigerung. Damit fallen die Farbstoffe aus Reihe, da für Farbstoff **93**, die kürzerkettige Verbindung aus 1-Amino-2-methylpentan-2-ol, **92**, und die der Farbstoff aus dem längerkettigen 1-Amino-2-methyloctan-2-ol, **95**, deutlich bessere Reflektionseigenschaften zeigen. Vergleicht man Farbstoff **96** und **97**, so gehen beide von einem Ethylketon als Ausgangsmaterial aus, haben also ein ähnliches Substitutionsmuster, jedoch ein völlig unterschiedliches Reflektionsverhalten. Ein Grund hierfür ist letztlich nicht bekannt.

Verglichen mit den bereits aus der Literatur bekannten, perylenbasierenden Metallglanzpigmenten³² ergeben sich Werte für die Reflektion in derselben Größenordnung oder sogar darüber.

Um nun diese Farbstoffe enantiomerenrein bzw. mit möglichst hohem Enantiomerenüberschuss darzustellen muss ein Weg gefunden werden, wie man in präparativen Maßstab die entsprechenden, möglichst enantiomerenreinen 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-ole zugänglich macht. In dieser Arbeit sollte dies mit der Racematspaltung des Aminoalkohols und über die Darstellung optisch aktiver Cyanhydrine mit anschließender Reduktion realisiert werden.

6.2 Racematspaltung von 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen

Die Racematspaltung einiger der in B.6.1 dargestellten Aminoalkoholen soll mit (*S*)-(+)-Mandelsäure durchgeführt werden (vgl. hierzu auch Kapitel B.4.5).

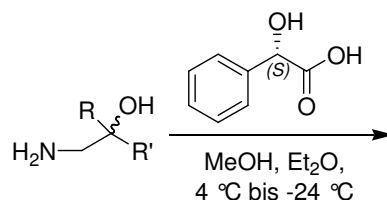


Abb. 78: Racematspaltung von 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen mit (*S*)-(+)-Mandelsäure

Der zu spaltende Aminoalkohol und ein Äquivalent (*S*)-(+)-Mandelsäure wurde dabei in wenig Methanol gelöst, mit Diethylether überschichtet und bei 4 °C über Nacht belassen. Falls keine Kristallbildung einsetzte wurde im Tiefkühlschrank bei -24 °C gelagert. Es wurde täglich kontrolliert und bei ausbleibender Kristallbildung mit jeweils 50 mL Diethylether überschichtet. Das jeweils ausgefallene, feste Diastereomerensalz wurde abgetrennt, mit eiskaltem Diethylether gewaschen, in wenig Diethylether umkristallisiert und mit 2 N Natronlauge extrahiert. Der Enantiomerenüberschuss wurde mit GC auf chiralen Säulen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Racematspaltung von 1,1'-substituierten 2-Aminopropan-1-olen mit Mandelsäure.

R	R'	Bemerkung	<i>ee</i> Aminoalkohol [%]	Abbildung
(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃	Nach 24 h bei 4 °C	54	
(CH ₂) ₄ CH ₃	CH ₃	Nach 24 h bei 4 °C	62	
(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	Keine Racematspaltung	–	

Es konnte gezeigt werden, dass β -Hydroxy-Alkyl-Amine mit nur mäßigem Enantiomerenüberschuss von 54 bzw. 62 % durch Racematspaltung mit (*S*)-(+)-Mandelsäure zugänglich sind. Bei 3-Aminoethylhexan-3-ol, Edukt für Farbstoff **96** mit den herausragenden Eigenschaften, war die Racematspaltung nicht erfolgreich. Es wird vermutet, dass der Unterschied in dem sterischen Anspruch der beiden Substituenten, Ethyl und Propyl, zu gering ist um eine erfolgreiche Spaltung zu gewährleisten.

Wegen des geringen Enantiomerenüberschusses und der erfolglosen Racematspaltung von **90** wurde versucht, direkt über optisch aktive Cyanhydrine an möglichst enantiomerenreine Edukte, speziell für Farbstoff **96**, zu gelangen.

6.3 Optisch aktive Cyanhydrine aus enzymkatalysierten Reaktionen

Optisch aktive Cyanhydrine bieten, wie nachfolgende Abb. 79 zeigt, ein enormes Potential als chirale Synthesebausteine in weiterführenden Reaktionen. Die aus ihnen erhältlichen Substanzklassen findet man auch in natürlichen Struktureinheiten häufig wieder.

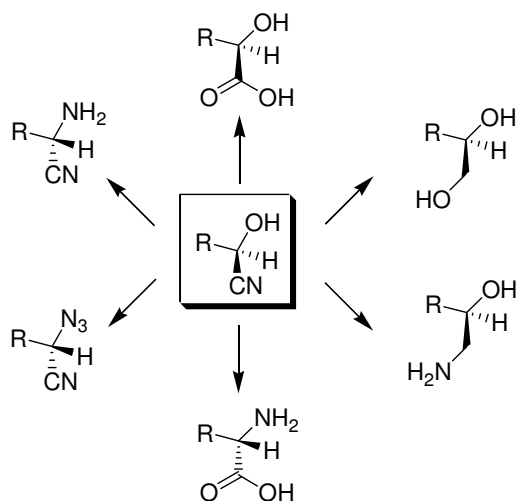


Abb. 79: Synthetische Vielfalt enantiomerenreiner Cyanhydrine.

Aufgrund dieser Schlüsselstellung in der Synthese gibt es einige Verfahren mit chiralen Katalysatoren um Cyanhydrine direkt möglichst enantiomerenrein herzustellen. Wichtigste katalytische Methoden sind die Addition von Blausäure an Carbonylverbindungen in Gegenwart von Dipeptiden^{71,72,73,74} oder chiraler Titan-TADDOL-Katalysatoren.⁷⁵

Der Nachteil dieser beiden Methoden ist die mangelnde Anwendbarkeit auf die benötigten aliphatischen Ketone. Die Gruppe um Inoue erhielt bei der Synthese aliphatischer Cyanhydrine nur einen Enantiomerenüberschuss zwischen 25 % und 69 %.⁷⁶ Die asymmetrische Hydrocyanierung von alipha-

tischen Aldehyden unter Verwendung von chiralen TADDOL-Titankomplexen und Trimethylsilylcy-
 anid lieferte nur einen Enantiomerenüberschuss von 76 % bei 66 % Umsatz.⁷⁷

Diesen beiden Methoden steht die enzymkatalysierte Cyanhydrinsynthese mit dem Enzym (*R*)- bzw.
 (*S*)-Oxynitrilase gegenüber. In dieser Arbeit fand nur die (*R*)-Oxynitrilase Anwendung.

6.3.1 Enzymkatalysierte Cyanhydrinsynthese

Die Oxynitrilase, welche in den Bittermandeln die Bildung von D-(+)-Mandelsäurenitril (vgl. Abb. 80)
 aus Benzaldehyd und Blausäure katalysiert, wurde bereits 1908 entdeckt⁷⁸ und 1963 von Becker und
 Pfeil isoliert und charakterisiert.⁷⁹

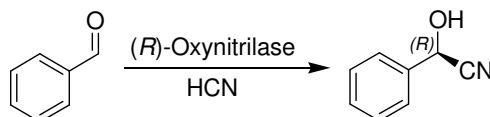


Abb. 80: Enzymatische Synthese von (*R*)-Mandelonitril in der Bittermandel.

In der Folgezeit wurden verschiedene Verfahren entwickelt um die Qualitäten dieses Enzyms für che-
 mische Synthesen nutzbar zu machen. Besonders F. Effenberger hat mit seinen Untersuchungen und
 Methodenentwicklungen einige Wege zur enantioselektiven und auch präparativ anwendbaren Cyan-
 hydrinsynthese beschrieben und die Erkenntnisse in einem Review-Artikel zusammengefasst.⁸⁰

Auch die für diese Arbeit zu synthetisierenden Alkyl-Keton-Cyanhydrine sind von ihm untersucht und
 beschrieben worden. In diesem Artikel wurde zum einen der Einfluss des *pH*-Wertes bei der enantio-
 selektiven Cyanhydrinsynthese im leicht zugänglichen 2-Phasen-System untersucht und die Synthe-
 semethode optimiert, sowie eine, in Bezug auf Ausbeute und Enantioselektivität, überlegene, wasser-
 freie enzymkatalysierte Cyanhydrinsynthese entwickelt. Mit dieser war es erstmals auch möglich die
 in dieser Arbeit benötigten Cyanhydrine aus Ethyl-Ketonen zugänglich zu machen.⁸¹

Um diese Synthesemethode, vor allem in präparativen Maßstab, anzuwenden war es erforderlich, die
 (*R*)-Oxynitrilase zu isolieren und aufzureinigen. Dabei sollte das Enzym aus Bittermandeln (*prunus*
amygdalus) extrahiert und über Affinitätschromatographie aufgereinigt werden.

6.3.2 Herstellung des Affinitätsharzes zur Reinigung der (*R*)-Oxynitrilase⁸²

Das Verfahren von Becker und Pfeil zur Aufreinigung und Isolierung der (*R*)-Oxynitrilase⁷⁹ ist sehr
 aufwendig und nur schlecht geeignet zur Herstellung größerer Mengen des Reinenzyms. Die Firma
 Roche AG hat die Ideen von Becker und Pfeil verwendet und zu einem praktikablen Verfahren Entwi-

ckelt,⁸² welches auch in dieser Arbeit Anwendung fand. Das Enzym wurde auch hier aus der Bittermandel (*prunus amygdalus*) herausgelöst und über Affinitätschromatographie gereinigt.

In einem ersten Schritt wurde das zur Aufreinigung benötigte Affinitätsharz hergestellt.

Wie aus den Arbeiten hervorgeht ist Benzoesäure bzw. Derivate davon ein starker Inhibitor für die Oxynitrilase.⁷⁹ Für das hergestellte Säulenmaterial wurde Benzoesäuremethylester gewählt, welches als spezifische Gruppe an einen wasserunlöslichen Träger gebunden wurde. Um die sterische Behinderung der Komplexbildung zwischen Inhibitor und dem Enzym möglichst klein zu halten, erfolgte die Bindung an den Träger über eine Propoxykette als Spacer.

Als wasserunlöslicher Träger wurde *Sepharose 4B*, ein quervernetztes Dextrosederivat, verwendet.

Bei der Herstellung des Benzoesäuremethylesters mit C3-Spacer wurde im ersten Schritt 3-Aminopropan-1-ol mit Benzoylchloroformiat (Cbz) geschützt. Die freie Hydroxygruppe wurde tosyliert und mit *para*-Hydroxybenzoesäuremethylester umgesetzt. Die anschließende Entschützung zum freien Amin erfolgte mit Pd/C unter Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck. Dieses freie Amin wurde im Anschluss an die zuvor mit Bromcyanid aktivierte *Sepharose 4B* gebunden. Nach mehrmaligem Waschen war das Affinitätsharz für den Einsatz bereit. Bis zur Verwendung wurde es bei 4 °C in 0.025 M NaCl-Lösung gelagert.

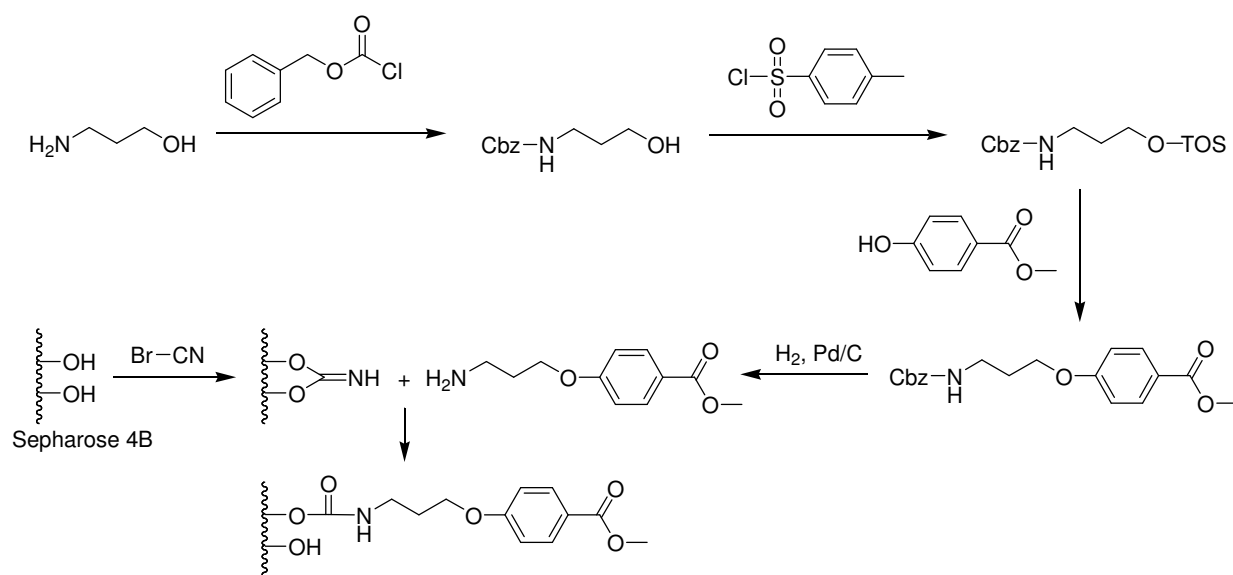


Abb. 81: Herstellung des Harzes für die Affinitätschromatographie.

6.3.3 Gewinnung des Reinenzyms (*R*)-Oxynitrilase aus der Bittermandel⁸²

Zur Gewinnung der (*R*)-Oxynitrilase wurde zuerst Bittermandelmehl (*prunus amygdalus*) mit eiskaltem *iso*-Hexan mehrfach entfettet und anschließend 24 Stunden im Feinvakuum getrocknet. Nach dem Entfetten erfolgte die Extraktion des Enzyms. Zuerst wurde 20 Stunden mit sehr verdünntem Ammo-

niak bei *pH* 7 gerührt, wobei der *pH*-Wert ständig mit verdünntem Ammoniak nachgestellt werden musste. Nach Abzentrifugieren wurde im Kühlraum auf 4 °C abgekühlt, über 24 Stunden mit verdünnter Essigsäure bei *pH* 5.4 gerührt, abzentrifugiert, und im Kühlraum auf das Affinitätsharz aufgetragen. Mit 0.025 M NaCl-Lösung wurde zuerst herausgelöstes Protein eluiert, bis in der UV-Kontrolle bei 280 nm keine Absorption mehr festzustellen war. Dann wurde auf 0.5 M NaCl-Lösung gewechselt und das Enzym eluiert. Dem Verlauf der Chromatographie konnte wegen der gelben Farbe des Enzyms einfach gefolgt werden. Die gelbe Enzymlösung wurde anschließend mit Amicon-Zellen (*Millipore*; Amicon Ultra 15, 3000 MWCO) auf ein Volumen von etwa 100 mL eingengt, über eine *Sephadex G-100*-Säule entsalzt und gefriergetrocknet. Das *Sephadex G-100* sowie das Affinitätsharz wurden mit mehreren Litern 0.025 M NaCl-Lösung gespült und können wieder verwendet werden.

Mit dieser Methode wurden 943 mg Reinenzym erhalten, von dem nach der in Kapitel D 2.1.11 beschriebenen Methode die Aktivität bestimmt wurde. Es konnte eine Aktivität von 6 *E* pro mg Reinenzym gemessen werden, was einer Gesamtaktivität von etwa 5600 *E* entspricht.

Verglichen mit der Literatur entspricht dieses nur etwa einem Zehntel der dort erhaltenen Gesamtaktivität. Dies könnte zum einen daran liegen, dass für die Aufreinigung, speziell für die Einengung des Gesamtvolumens über die Amicon-Zellen, sehr lange Zeit benötigt wurde. Durch die das Enzym, wie in der Literatur beschrieben,^{79,82} an Aktivität verloren haben könnte, obwohl zwischenzeitlich schockgefrostet und bei -80 °C gelagert wurde. Zum anderen könnte die geringe Aktivität darauf zurückzuführen sein, dass die Entsatzung über die *Sephadex G-100*-Säule nur unvollständig gelang. In der Literatur wurden mit 250 g *Sephadex G-100* als Säulenmaterial gearbeitet, in dieser Arbeit, wegen der enorm hohen Kosten, nur mit einem Zehntel. Dafür wurde versucht, das eingengte Reinenzym in mehreren kleinen Portionen über die *Sephadex G-100*-Säule zu entsalzen.

Trotz dieser schlechten Gesamtausbeute an Enzymaktivität konnte ausreichend (*R*)-Oxynitrilase für die geplanten Umsetzungen zu chiralen Cyanhydrinen erhalten werden.

6.3.4 Herstellung einer wässrigen (*R*)-Oxynitrilaselösung aus der Süßmandel

Zur Herstellung von (*R*)-konfigurierten Cyanhydrinen aus Methylketonen eignet sich, wie Eingangs erwähnt, auch ein 2-Phasen-System.^{83,84} Zur Herstellung der wässrigen (*R*)-Oxynitrilaselösung wird Süßmandelmehl (*prunus amygdalus dulcis*) aus dem Lebensmittelhandel mehrfach mit eiskaltem *iso*-Hexan entfettet und im Feinvakuum getrocknet. Anschließend wird bei Raumtemperatur in wässrigem Citratpuffer über Nacht gerührt, das Mandelmehl abzentrifugiert und die wässrige Enzymlösung sofort für die Synthese von (*R*)-Cyanhydrinen eingesetzt.

6.3.5 Enzymkatalysierte Synthese enantiomerenreiner (*R*)-Alkyl-Cyanhydrine und Synthese von (*R*)- β -Hydroxy-Alkyl-Aminen

Pentan-2-on, Heptan-2-on und Hexan-3-on wurden unter wasserfreien Bedingungen mit Avicel-Cellulose, wasserfreier Blausäure, dem Reinenzym in absolutem Diisopropylether bei *pH* 4.5 und in der Literatur gegebenen Temperatur und Reaktionszeit zum entsprechenden, (*R*)-konfigurierten, Cyanhydrin umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Avicel-Cellulose abfiltriert und die Cyanhydrinlösung ohne weitere Aufarbeitung direkt zum entsprechenden Aminoalkohol reduziert.

Hexan-2-on in Diisopropylether wurde im Zwei-Phasen-System bei Raumtemperatur mit Blausäure bei *pH* 3.3 zu (*R*)-2-Hydroxy-2-methylhexannitril umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde mit Ether extrahiert, kurz über MgSO_4 getrocknet und ohne weitere Aufarbeitung direkt zu 1-Amino-2-(*R*)-methylhexan-2-ol reduziert.

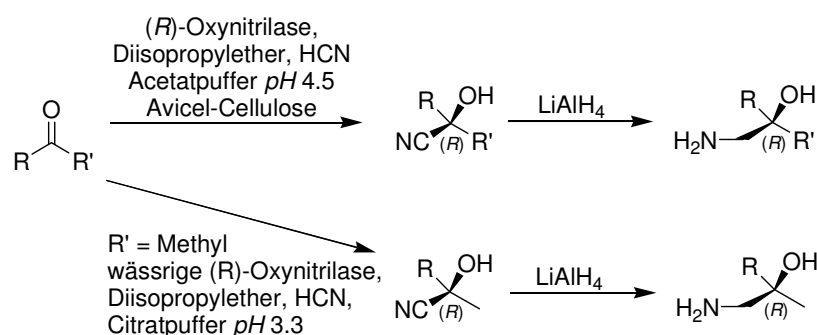


Abb. 82: Enzymkatalysierte Umsetzung von Alkyl-Ketonen zu (*R*)-Cyanhydrinen.

In nachfolgender Tabelle 10 sind die auf diesem Weg synthetisierten Aminoalkohole zusammengefasst. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels chiraler GC bestimmt.

Tabelle 10: Synthetisierte (*R*)-kofigurierte Aminoalkohole aus (*R*)-Alkyl-Cyanhydrinen.

	R	R'	Temp.	Reaktion- zeit	System	<i>ee</i> Amino- alkohol [%]	Abbildung
98	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₃	0 °C	48 h	wasserfrei	95	
99	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃	25 °C	16 h	2-Phasen	94	
100	(CH ₂) ₄ CH ₃	CH ₃	0 °C	48 h	wasserfrei	92	
101	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	25 °C	72 h	wasserfrei	80	

Die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse der chiralen Aminoalkohole **98** bis **100** sind mit über 90 % sehr gut. Verbindung **101** konnte mit einem Enantiomerenüberschuss von immerhin 80 % erhalten werden. Die erzielten Ergebnisse sind vergleichbar mit den *ee*-Werten der chiralen Cyanhydrine aus der Literatur⁸¹ und unterstreichen nochmals das Synthesepotential der (*R*)-Oxynitrilase in der enzymkatalysierten Blausäureaddition an Alkylketone.

6.4 Synthese enantiomerenreiner Farbstoffe aus β -Hydroxy-Alkyl-Aminen

Die Aminoalkohole **98** bis **101** wurden nach der Standardvorschrift mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid **1** bei 135 °C in einer Imidazolschmelze zu den symmetrisch substituierten Perylenbisimiden umgesetzt.

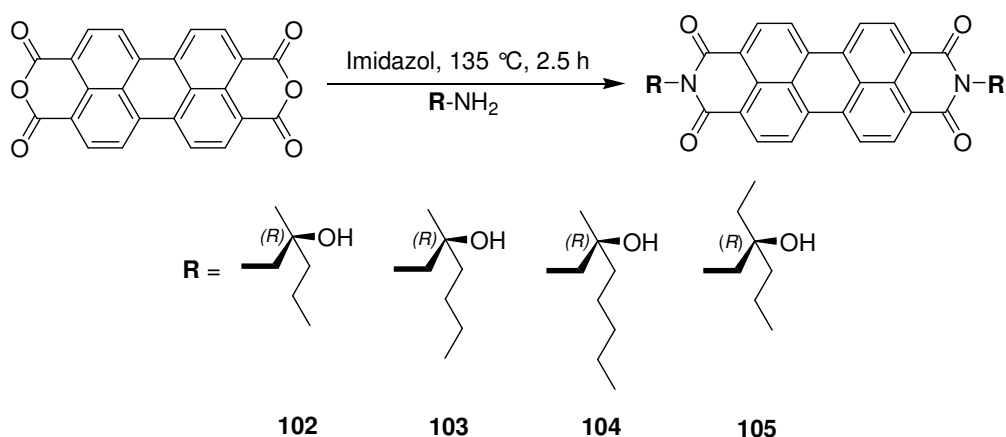


Abb. 83: Symmetrisch substituierte Metallglanzfarbstoffe **102** bis **105** aus enantiomerenreinen (*R*)-1,1'-Alkyl-substituierter 2-Aminoethan-1-ole.

Die Farbstoffe wurden säulenchromatographisch aufgereinigt, vollständig charakterisiert und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht.

6.4.1 Optische Eigenschaften Perylenbisimide aus 1,1'-Alkyl-substituierten 2-Aminoethan-1-olen mit hohem Enantiomerenüberschuss

Die Farbstoffe **102** bis **105** zeichnen sich durch einen ausgeprägten metallischen Glanz aus. Wie auch bei den racemischen Farbstoffen aus 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen zeigt auch hier der Farbstoff, der vom Ethyl-Propyl-Keton ausgeht, **105**, die auffälligsten Metallglanzeigenschaften. Wie auch **96** kristallisiert Farbstoff **105** in metallisch glänzenden Plättchen.

Alle synthetisierten Farbstoffe wurden in einem Varian Cary 5000 mit einer Ulbrichtkugel auf ihr Reflektionsvermögen untersucht.

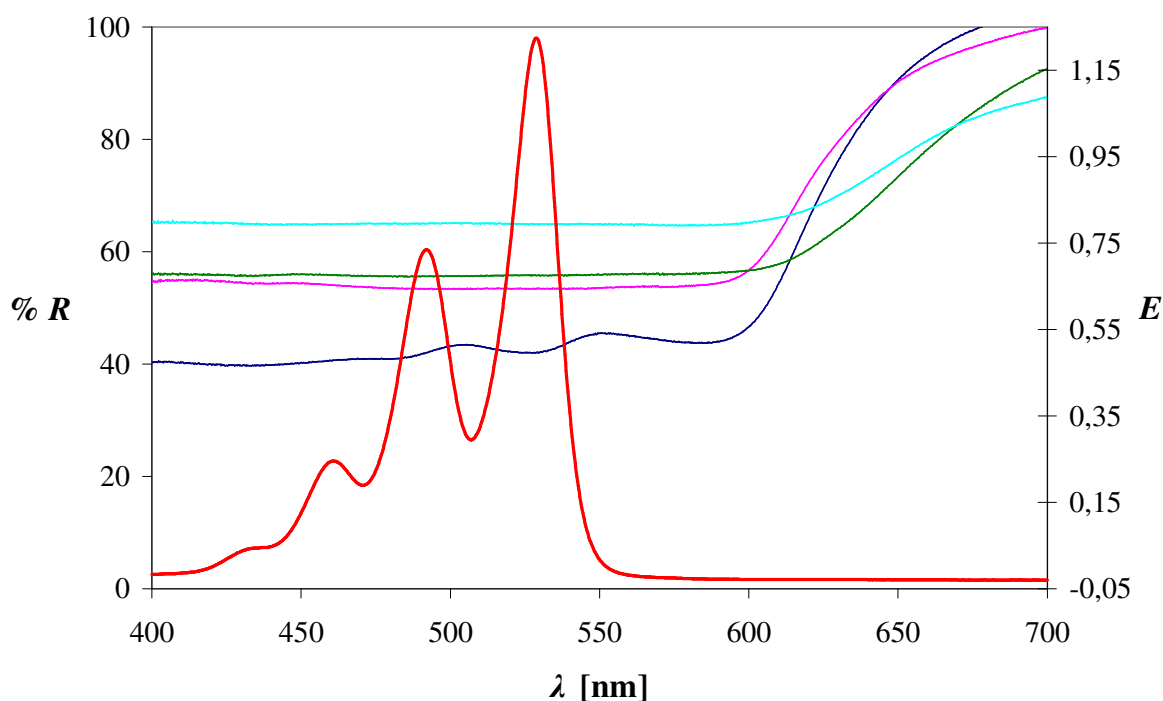


Abb. 84: Reflektionsspektren der Farbstoffe **102-105**; **102** (türkis), **103** (rosa), **104** (grün), **105** (blau); Absorptionsspektrum von **105** (rot).

Die Reflektionsmessungen bestätigen den optischen Eindruck. Vor allem Farbstoff **105** zeigt eine ausgeprägte Feinstruktur um die Absorptionsbanden des Farbstoffes.

Verglichen mit den bereits aus der Literatur bekannten, perylenbasierenden Metallglanzpigmenten³² ergeben sich für die Farbstoffe **102** bis **105** Werte für die Reflektion in derselben Größenordnung oder sogar darüber.

B. 7 Chirale Perylenfarbstoffe in Flüssigkristallanwendungen

7.1 Flüssigkristalle^{85,86}

Bei Arbeiten an Cholesterylbenzoat entdeckte bereits 1888 der österreichische Botaniker Reinitzer einen „neuen Zustand“ der Materie, welcher später als cholesterischer Flüssigkristall bezeichnet wurde. Reinitzer beschrieb die Substanz mit zwei unterschiedliche Schmelzpunkten: bei 145.5 °C geht sie in eine trübe, aber völlig flüssige Schmelze über, die erst bei 178.5 °C vollkommen klar wird.⁸⁷ Der flüssigkristalline oder mesomorphe Zustand liegt zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand – die Ordnung ist geringer als im Festkörper, jedoch höher als in der Flüssigkeit.

Der Begriff „Flüssigkristall“ geht auf Lehmann zurück⁸⁸ und nach einem Vorschlag von Friedel werden die drei grundlegenden Arten von flüssigkristallinen Phasen smektisch, nematisch und cholesterisch genannt.⁹⁰

Die *smektische* Phase zeichnet sich durch eine zweidimensionale Struktur aus, die durch Packungen der Moleküle in Lagen oder Schichten charakterisiert ist. Innerhalb dieser Schichten können die Moleküle zufällig oder geordnet vorliegen, jedoch sind ihre Längsachsen in beiden Fällen in einer gegebenen Schicht parallel zueinander. Je nach der molekularen Orientierung innerhalb der Schichten wird die smektische Phase in mehrere Typen unterteilt. Die Namensgebung A, B, C,... (z. B. smektische Phase A) richtete sich nach der chronologischen Abfolge ihrer Entdeckung.

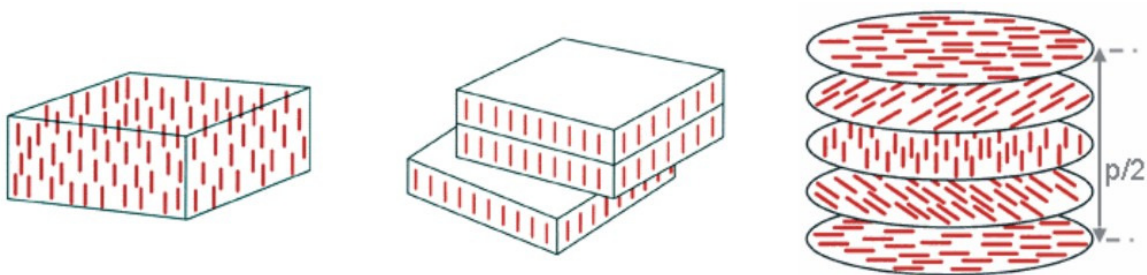


Abb. 85: Anordnung von Molekülen in verschiedenen thermotropen Flüssigkristallen; von links: nematische, smektische und cholesterische Phase.

In der *nematischen* Phase, der einfachsten Form von Flüssigkristallen, sind die Moleküle immer noch parallel bzw. in einer Richtung angeordnet, jedoch existiert die Schichtstruktur nicht mehr. Daraus resultiert eine eindimensionale Ordnung, welche geringer ist als die in den smektischen Phasen.

In der *cholesterischen* Phase sind die Moleküle gegeneinander verdreht und sie kommt nur bei optisch aktiven Molekülen vor. Sie entspricht einer verdrillten nematischen Anordnung, d. h. sie hat eine heli-

cale Struktur. In den cholesterischen Phasen existiert eine lokale nematische Packung der Moleküle, die jedoch nicht fixiert ist. Der Einheitsvektor, oder Direktor, rotiert räumlich um eine Achse senkrecht zu sich selbst und verleiht dabei dem System die Helixstruktur mit einer Ganghöhe p (vgl. Abb. 85; rechts). Diese entspricht einer Drehung des Direktors um 360° und beträgt im Allgemeinen 0.2 bis 2.0 μm , liegt damit im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes.

Mit diesen ungewöhnlichen Eigenschaften, auf deren Basis auch Farbänderungen möglich sind, haben Flüssigkristallanwendungen in den letzten 40 Jahren rasant Einzug in den modernen Alltag gefunden, besonders in elektrooptischen Anzeigesystemen wie Uhren, Taschenrechnern oder den LCD-Flachbildschirmen.

7.2 Chirale Flüssigkristalle

Die Assoziationseigenschaften von Flüssigkristallen gepaart mit Chiralität oder chiralen Hilfsstoffen eröffnen interessante neue Eigenschaften für immer neue Anwendungen. So zeigt zum Beispiel das chirale, stabförmige Smektogen ((2*S*)-Methylbutyl)-4'-nonanoyloxybiphenyl-4-carboxylat in der smektischen C^* -Phase ferroelektrische Eigenschaften, welche durch Kippung der chiralen Moleküle innerhalb der Schichten der Mesophase bedingt sind.⁸⁹

Im Rahmen der Arbeit sind aber speziell die (chir-)optischen Eigenschaften von chiralen, cholesterischen Flüssigkristallphasen von Interesse.

7.2.1 Verdrillte nematische Phasen – Induktion der Bildung cholesterischer Phasen durch Zusatz chiraler Verbindungen zu nematischen Phasen

Die helicale Grundstruktur der cholesterischen Phase besteht aus Schichten verdrillter nematischer Phasen. Sehr früh wurde bereits dieser Zusammenhang zwischen nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen beschrieben. Bereits 1922 entdeckte Friedel, dass kleine Anteile von chiralem Cholesterylbenzoat, in nematischer Phase aufgelöst, die Bildung einer cholesterischen Phase induzieren.⁹⁰ Weitere Arbeiten auf dem Gebiet der induzierten cholesterischen Phasen zeigten, dass auch chirale Verbindungen, die selbst keine Flüssigkristalle bilden, nematische Phasen zu einem cholesterischen Flüssigkristall verdrillen können. So wandelt sich z. B. eine nematische Phase unter Zusatz von D-Weinsäure, welche keine Mesophase bildet, kontinuierlich in eine cholesterische Phase um.⁹¹

7.2.2 Anwendung von Flüssigkristallen für Chiralitätsuntersuchungen

Kleinste Mengen optisch aktiver Substanz reichen aus um in einen nematischen Flüssigkristall eine cholesterische Mesophase zu induzieren. Dieser cholesterische Flüssigkristall ist durch die ausgeprägte Chiralität seiner Makrostruktur charakterisiert, was den Nachweis von optischer Aktivität erlaubt, auch wenn diese nicht durch polarimetrische Methoden nachweisbar ist, da entweder die Materialmenge oder das Drehvermögen zu klein ist. Die optische Aktivität wird durch das Phänomen der Induktion einer cholesterischen Mesophase verstärkt und diese kann dann im Fall großer Ganghöhen leicht durch gängige Methoden identifiziert werden. Neben dem Nachweis kleinster optischer Aktivitäten lassen sich hiermit ebenfalls Racemisierungsbarrieren und die absolute Konfiguration bestimmen.⁸⁵

7.2.3 Optische Eigenschaften cholesterischer Phasen⁸⁵

Cholesterische Phasen mit ihrer helicalen Struktur vermögen selektiv, je nach Schraubungssinn, die rechts- oder linkscircular polarisierte Komponente des Lichts zu reflektieren. Das Verhalten von einfallendem Licht ändert sich mit zunehmender Wellenlänge. Für Wellenlängen, die viel kürzer sind als die Ganghöhe der Helix, bleibt das durch Überlagerung entstandene Licht linear polarisiert, jedoch dreht sich seine Schwingungsebene gemäß der räumlichen Drehung der Helix. Erreicht die Wellenlänge des Lichts etwa p der Helix, so wird das rechtscircular polarisierte Licht, im Fall einer rechtsgängigen Schraube, zunehmend reflektiert – bis zu einem Wert von 100 %. In diesem Bereich ist das durchtretende Licht bei einer rechtsgängigen cholesterischen Struktur somit linkscircular polarisiert. Der Bereich mit einem Reflexionsvermögen von 100 % ist sehr schmal und daher erscheint die reflektierte Farbe sehr rein. Diese Farbeffekte kennt man einen aus der Natur, etwa bei den schillernden Flügeln oder Panzern bestimmter Käferarten. Aber auch Effektlacke machen sich diese Eigenschaften zunutze. So bestehen etwa die von Wacker entwickelten HELICON[®]-Effektpigmente⁹² aus einem nematischen Flüssigkristall, in den mit einer chiralen Substanz eine cholesterische Phase induziert und anschließend die helicale Struktur durch Polymerisation fixiert wurde. Durch die Ganghöhe lässt sich der Farbeindruck steuern, welcher durch eine winkelabhängige Reflexion, einem so genannten „Flip-Flop-Effekt“, besticht. Neben den rein visuell sichtbaren Farb- und Reflexionseigenschaften lässt sich auch die Tatsache, dass das reflektierte Licht entweder rechts- oder linkscircular polarisiert ist, für Sicherheitsmarkierungen verwenden.¹⁰

Neben dem reflektierten Licht lässt sich auch das durchfallende Licht betrachten. Cholesterische Flüssigkristalle zeigen eine Infrarot-⁹³ bzw. optische Rotationsdispersion⁹⁴ sowie einen CD-Effekt, der sich in achirale Moleküle induzieren lässt.

7.3 Liquid Crystal Induced Circular Dichroism (LCICD)

Bereits 1971 gelang es F. D. Saeva einen Circular dichroismus mittels einer cholesterischen Phase in eine achirale Substanz, die selbst keinen CD-Effekt zeigt, zu induzieren. Dabei setzte er der nematischen Phase von 4-Butyl-*N*-(4-methoxybenzyliden)anilin, MBBA, Cholesterylchlorid zu, das eine cholesterische Mesophase induzierte. Optische Untersuchungen am Polarisationsmikroskop ergaben Anomalien in den Absorptionsbanden des Anilins. Bei Messungen am CD-Spektrometer konnten CD-Effekte im Bereich der Anilin-Absorptionsbanden (220 – 390 nm) und im Bereich von 500 bis 600 nm gemessen werden. Die elliptische Polarisation ist auf die helicale Anordnung der Lösungsmittelmoleküle und/oder der gelösten Moleküle zurückzuführen und die Richtung des CD-Effekts hängt von der Drehrichtung der ausgebildeten Helix ab.⁹⁵

Bei weiterführenden Untersuchungen konnte Saeva einen induzierten CD-Effekt bei den achiralen Chromophoren Pyren und Anthracen, die in einer cholesterischen Mesophase aus Cholesterylnonanat und Cholesterylchlorid gelöst waren, nachweisen. Dessen Vorzeichen war wiederum abhängig vom Gang der Helix. Die Intensität war abhängig von der Temperatur, der Schichtdicke der Flüssigkristallfilme und von der Konzentration des jeweiligen Farbstoffs in der cholesterischen Phase.⁹⁶

7.4 Liquid Crystal Induced Circular Dichroism (LCICD) bei chiralen Perylenfarbstoffen

Im Rahmen dieser Arbeit sollte getestet werden, ob mit chiralen Perylenfarbstoffen in eine nematische eine cholesterische Mesophase induzieren werden kann und ob diese helicale Anordnung wiederum einen flüssigkristall-induzierten CD-Effekt (Liquid Crystal Induced Circular Dichroism, LCICD) bei den Perylenfarbstoffen zeigt.

Als chirale Farbstoffe wurden die synthetisierten Farbstoffe **26**, **82** und **105** verwendet. Diese Farbstoffe zeigen in Lösung keinen CD-Effekt. Als nematischer Flüssigkristall wurde 4-Butyl-*N*-(4-methoxybenzyliden)anilin, oder kurz MBBA, verwendet. Dieser Flüssigkristall zeichnet sich dadurch aus, dass er über einen Temperaturbereich von 21 bis 47 °C in der nematischen Mesophase vorliegt und von dem her die chiroptischen Untersuchungen ohne großen Aufwand bei Raumtemperatur durchführbar waren.

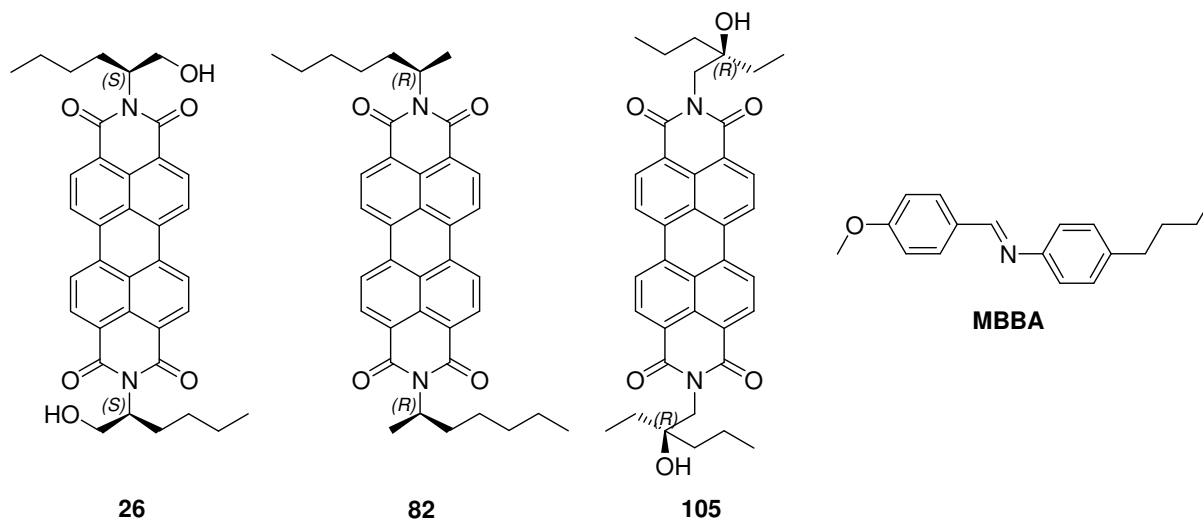


Abb. 86: Für LCICD-Untersuchungen eingesetzte Farbstoffe 26, 82 und 105 sowie der verwendete Flüssigkristall MBBA.

7.4.1 LCICD chiraler Perylenbisimide gelöst in MBBA

Wurde der chirale Perylenfarbstoff in MBBA gelöst (vgl. D.2.1.2), so bildet sich eine dunkelrosafarbene, viskose Flüssigkeit. Augenscheinlich wurde durch den chiralen Farbstoff, wie erwartet, eine cholesterische Phase induziert, dessen helicale Struktur im Wellenlängenbereich des Lichtes liegt. Das erklärt die, für Standard-Perylenbisimide, untypische Farbe.

Wie Abb. 87 zeigt ist es gelungen, zuerst mit den chiralen Farbstoffen in die nematische flüssigkristalline Phase von MBBA eine cholesterische Mesophase zu induzieren, welche dann mit der chiralen, helicalen Struktur in die Perylenfarbstoffe einen CD-Effekt induziert hat.

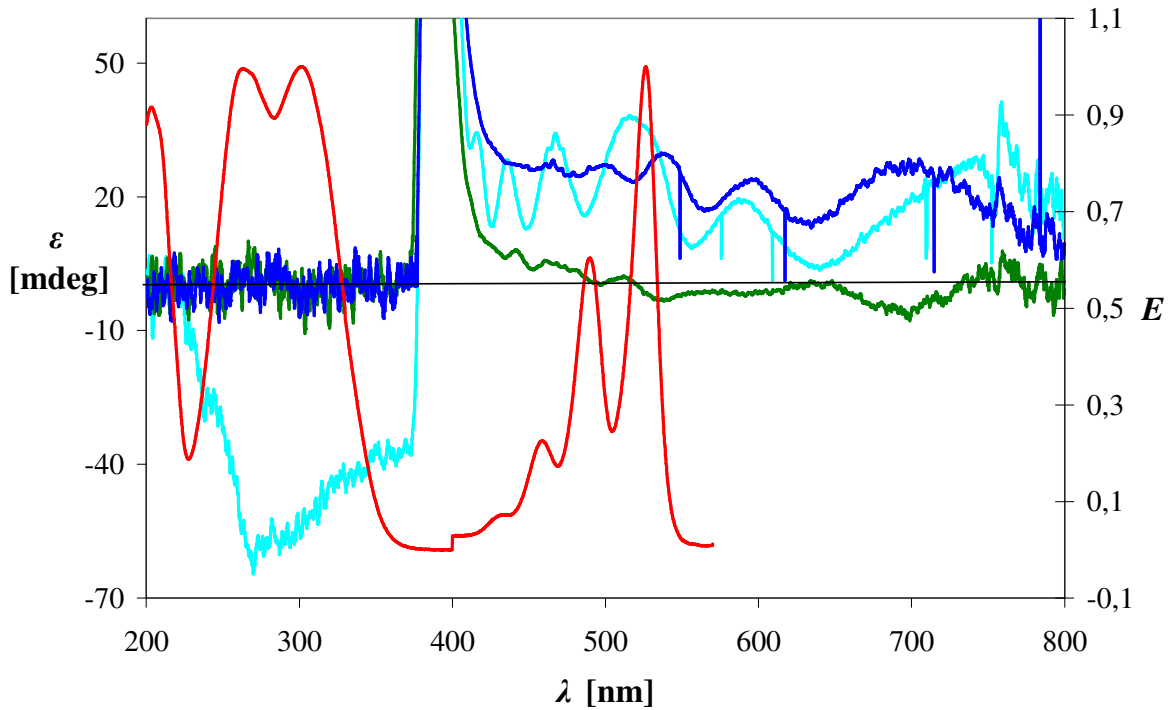


Abb. 87: Flüssigkristallinduzierte CD-Spektren der Farbstoffe **26** (türkis), **82** (grün) und **105** (blau). Absorptionsspektrum MBBA und S-13 (rot).

Der gemessene CD-Effekt besitzt eine sehr ausgeprägte Feinstruktur von 400 bis 600 nm. Auffällig ist der positive CD-Effekt für die Farbstoffe **26** und **105** sowie der negative CD-Effekt für den Farbstoff **82** ab etwa 635 nm. Dieser Effekt tritt nach den Absorptionsbanden der Standard-Perylenbisimide (Abb. 87, rote Kurve) auf und ist durch die flüssigkristalline Phase induziert. Der gleiche Effekt trat auch, wie bereits unter B.7.3 beschrieben, bei den Messungen von F. D. Saeva auf und konnte eindeutig auf den Einfluss des cholesterischen Flüssigkristalls zurückgeführt werden.⁹⁵

Somit zeigen auch chirale Perylenfarbstoffe, die selbst keinen CD-Effekt zeigen, aufgelöst in nematischem Flüssigkristall, einen induzierten CD-Effekt und verhalten sich so wie das 1973 von Saeva gemessene Pyren und Anthracen, gelöst in induzierter cholesterischer Phase.⁹⁶ Dies war zu erwarten, da sowohl bei den Farbstoffen Pyren und Anthracen als auch bei den hier verwendeten Perylenbisimiden einen reinen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang vorliegt und sie sich daher ähnlich verhalten sollten.

B. 8 Fluoreszenz-Polarisation bei chiralen Metallglanzfarbstoffen

8.1 Fluoreszenz-Polarisation oder Fluoreszenz-Anisotropie

Messungen der Fluoreszenz-Polarisation bzw. –Anisotropie haben eine breite Anwendung, vor allem in der biochemischen Forschung. Wird eine Probe mit polarisiertem Licht angeregt, so ist oftmals das emittierte Licht ebenfalls polarisiert. So lassen sich mittels Anisotropie-Messungen beispielsweise Aussagen über Rotationskorrelationszeiten von, mit Fluorophoren markierten, Proteinen machen. Des Weiteren können solche Messungen auch zur Quantifizierung von Assoziationsreaktionen zwischen biologischen Molekülen, wie etwa bei der Anlagerung von Proteinen an einen DNA-Strang, und bei Abbau- bzw. Faltungsreaktionen, etwa von Proteinen, herangezogen werden

8.2 Theoretischer Hintergrund⁹⁷

8.2.1 Definition von Fluoreszenz-Polarisation und –Anisotropie

Die Messanordnung für die Fluoreszenz-Polarisation bzw. –Anisotropie ist in Abb. 88 schematisch dargestellt. Das von der Lichtquelle des Fluoreszenzspektrometers ausgesendete Licht wird in einem Polarisator vertikal, also parallel zur z-Achse, polarisiert und trifft dort auf die Probe mit Fluorophor, wo es zur Anregung kommt. Die Intensität der Emission wird durch einen weiteren Polarisationsfilter gemessen. Ist die Ausrichtung des Polarisators parallel zur Richtung der polarisierten Anregung, so misst man die Intensität I_v . Ist sie die Ausrichtung dagegen senkrecht zur Richtung des polarisierten Lichtes orientiert, so erhält man I_h . Die Polarisation und die Anisotropie werden definiert über den Quotienten aus den Anteilen der Intensität des polarisierten Lichtes und der Gesamtintensität. Gleichung (8.1) gibt den Term für die Anisotropie r wieder, Gleichung (8.2) gibt den Ausdruck für die Polarisation P wieder:

$$\text{Anisotropie: } r = \frac{I_v - I_h}{I_v + 2I_h} \quad (8.1)$$

$$\text{Polarisation: } P = \frac{I_v - I_h}{I_v + I_h} \quad (8.2)$$

Durch gegenseitiges Einsetzen erhält man zum einen die Polarisation, ausgedrückt durch die Anisotropie (Gleichung (8.4)), und zum anderen die Anisotropie, ausgedrückt durch die Polarisation (Gleichung (8.3)):

$$r = \frac{2P}{3-P} \quad (8.3)$$

$$P = \frac{3r}{2+r} \quad (8.4)$$

Man unterscheidet zwei Grenzfälle. Für vollständig polarisiertes Licht gilt $I_h = 0$ und $P = r = 1$, wobei dieser Wert im Allgemeinen für gestreutes Licht gefunden wird. Für komplett unpolarisiertes Licht gilt dagegen $I_h = I_v$ und $P = r = 0$.

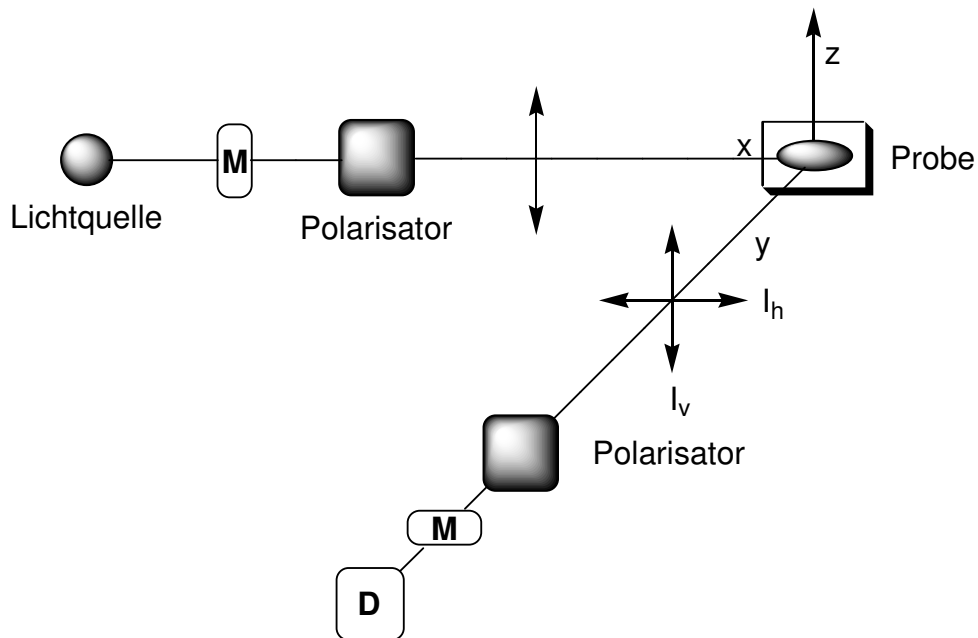


Abb. 88: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Fluorespolarisation; M: Monochromator; D: Detektor.

8.2.2 Definition von Polarisation und Anisotropie

Um zu verstehen, warum es für dasselbe Phänomen zwei unterschiedliche Messgrößen eingeführt wurden und woher die Definition für P und r kommt, muss man sich die Ursprünge genauer betrachten. Wie in Abb. 89 schematisch dargestellt geht man davon aus, dass sich teilweise polarisiertes Licht entlang der x-Achse ausbreitet. Bringt man einen Detektor in Verlängerung der x-Achse an, so lassen sich die Intensitäten I_z und I_y messen. Die Polarisation ist definiert als der Teil des Lichtes, der linear

polarisiert ist. Sie lässt sich ausdrücken über das Verhältnis der beobachteten linear polarisierten Intensitäten zur Gesamtintensität (Gleichung (8.5)):

$$P = \frac{p}{p+n} \quad (8.5)$$

Mit p als Komponente des polarisierten Lichtes und n als die Intensität der natürlichen Komponente, wobei $n = 2 I_y$.

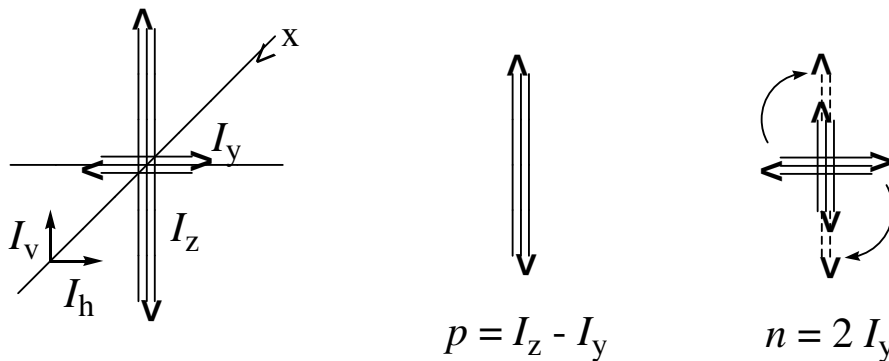


Abb. 89: Ursprung der Polarisation.

Die verbleibende Intensität entspricht der polarisierten Komponente und es gilt: $p = I_z - I_y$. Die Anregung erfolgt mit vertikal polarisiertem Licht und es gilt $I_z = I_v$ und $I_y = I$. Durch Einsetzen und Umformen kommt man auf die Standarddefinition für die Polarisation P aus Gleichung (8.5).

Auch die Anisotropie r ist definiert als das Verhältnis der polarisierten Komponente zu der Gesamtintensität I_T :

$$r = \frac{I_z - I_y}{I_x + I_y + I_z} = \frac{I_z - I_y}{I_T} \quad (8.6)$$

Jedoch geht man bei der Anisotropie, im Gegensatz zur Polarisation, nicht davon aus, dass das Licht entlang einer Achse gerichtet ist, sondern, dass, wenn das Licht entlang der z -Achse polarisiert ist, es symmetrisch bezüglich der x - und y -Achse ist.

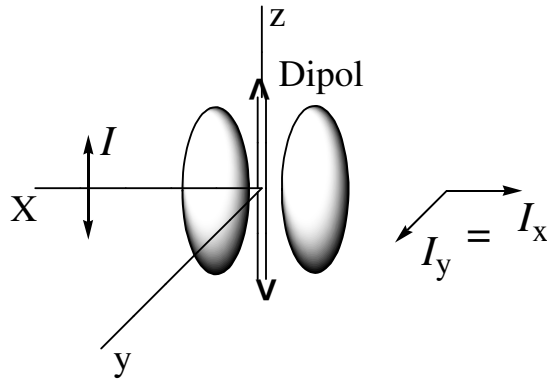


Abb. 90: Ursprung der Anisotropie.

Das vom Fluorophor ausgesendete Licht ist symmetrisch um die z-Achse verteilt und es gilt: $I_x = I_y$. Somit ergibt sich die Gesamtintensität I_T zu $I_T = 2 I + I_v$. Berücksichtigt man, dass $I_y = I$ und $I_z = I_v$, so erhält man wieder die Standarddefinition der Anisotropie.

8.2.3 Anregung und Photoselektion

Wenn eine Probe mit polarisiertem Licht angeregt wird, so haben nur die Moleküle die höchste Wahrscheinlichkeit angeregt zu werden, die mit ihrem elektrischen Dipol etwa parallel zum elektronischen Vektor der polarisierten Anregung liegen. Dabei muss der elektrische Dipol des Moleküls nicht genau parallel zur z-Achse ausgerichtet sein, um polarisiertes Licht entlang dieser Achse absorbieren zu können (Abb. 91, links).

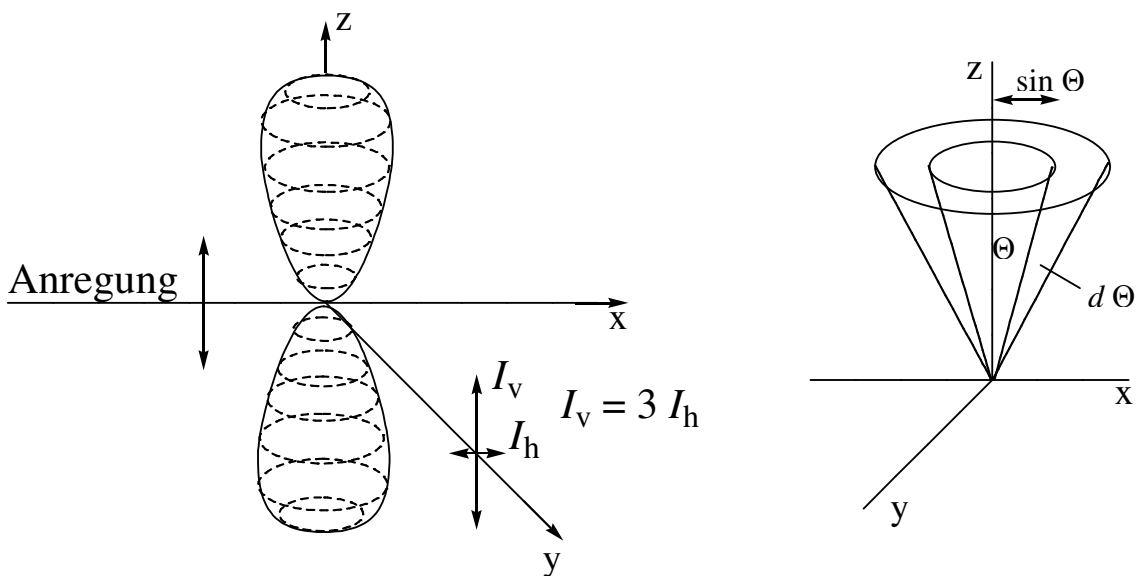


Abb. 91: Photoselektion und Wahrscheinlichkeitsverteilung von Fluorophoren.

Die Wahrscheinlichkeit der Anregung ist proportional zu $\cos^2 \Theta$, wobei Θ der Winkel ist, den der Absorptionsdipol mit der z-Achse beschreibt. Aus der Anregung mit polarisiertem Licht resultiert eine Population von angeregten Fluorophoren, die entlang der z-Achse ausgerichtet sind – dieses Phänomen wird auch PhotoSelektion genannt. Die Zahl der angeregten Moleküle mit dem Winkel Θ und $\Theta + d\Theta$ um die z-Achse ist proportional zu $\sin\Theta d\Theta$ (Abb. 91, rechts). Daraus folgt, dass, bei Anregung mit vertikal polarisiertem Licht, die Wahrscheinlichkeitsverteilung gegeben ist durch:

$$f(\Theta)d\Theta = \cos^2 \Theta \sin d\Theta \quad ..(8.7)$$

Experimentell wurde ein Maximalwert von 0.4 für die Anisotropie gefunden. Dies entspricht einer kollinearen Ausrichtung der Absorptions- und Emissionsdipole ohne weitere depolarisierende Einflüsse.

8.2.4 Messmethode – die L-Format-Methode

Die Messung erfolgte an einem Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer mit manuellem Polarisationsfilter. Mit diesem Fluoreszenzspektrometer ist nur die Messung in der L-Format-Methode möglich – für eine Messung im T-Format fehlt ein zweiter Emissionskanal. Der Messaufbau ist in Abb. 88 dargestellt.

Am ersten Monochromator wird die gewünschte Anregungswellenlänge selektiert und am ersten Polarisationsfilter linear polarisiert. Bei der Messung der Polarisation oder der Anisotropie erfolgt die Anregung bei der L-Format-Methode mit vertikal polarisiertem Licht.

Das emittierte (polarisierte) Licht wird, bevor es auf den zweiten Monochromator und den Detektor trifft, mit dem zweiten Polarisationsfilter einmal vertikal und einmal horizontal polarisiert. Daraus resultieren, je nach Stellung des zweiten Polarisators, zwei unterschiedliche Intensitäten des vertikal bzw. horizontal polarisierten Lichtes. Diese Intensitäten sind zueinander proportional und für die jeweils beobachtete Intensität für die Anregung mit vertikal polarisiertem Licht erhält man:

$$\text{Vertikale Anregung, vertikale Detektion:} \quad I_{vv} = k \cdot S_v \cdot I_v \quad (8.8)$$

$$\text{Vertikale Anregung, horizontale Detektion:} \quad I_{vh} = k \cdot S_h \cdot I_h \quad (8.9)$$

Wobei S_v und S_h die Sensibilitäten für den Emissionskanal für die vertikale und die horizontale Komponenten sind. k ist ein Proportionalitätsfaktor.

Gegenseitige Division liefert das in Gleichung (8.10) angegebene Verhältnis:

$$\frac{I_{vv}}{I_{vh}} = \frac{S_v}{S_h} \frac{I_v}{I_h} = G \frac{I_v}{I_h} \quad (8.10)$$

Das Verhältnis der Sensibilitäten des Detektionssystems für die vertikale und horizontale Polarisation wird durch G ersetzt. Für die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses I_v/I_h muss der G-Faktor bekannt sein. Dieser kann leicht gemessen werden. Die Messung erfolgt mit Anregung von horizontal polarisiertem Licht und es wird je einmal die vertikal-polarisierte und die horizontal-polarisierte Intensität gemessen. In diesem Fall sind diese beiden Intensitäten proportional zu I_h , da beide senkrecht zur Polarisation der Anregung polarisiert sind. Ist der G-Faktor gemessen, so kann damit leicht das Intensitätsverhältnis und daraus die Polarisation berechnet werden:

$$\frac{I_{hv}}{I_{hh}} = \frac{S_v}{S_h} \frac{I_h}{I_h} = \frac{S_v}{S_h} = G \quad (8.11)$$

$$\frac{I_{vv}}{I_{vh}} \frac{1}{G} = \frac{I_{vv} I_{hh}}{I_{vh} I_{hv}} = I_v/I_h \quad (8.12)$$

8.2.5 Ursachen für Depolarisation

Zur Abnahme des Polarisationsgrades können mehrere Faktoren beitragen. Zum einen gibt es einen vom Molekül bedingten Einfluss, da die Polarisation winkelabhängig ist – also die Abhängigkeit der unterschiedlichen Orientierung der Dipole bei der Absorption bzw. Emission zueinander. Dieser Einfluss könnte nur in einer idealen, kollinearen Anordnung dieser, vermieden werden.

Des Weiteren können noch strahlungsfreier Energietransfer und Rotationsdiffusion auftreten. Beide Prozesse führen, je nach Molekülbeschaffenheit und Lösungsmittel, zu einer zusätzlichen Winkelabhängigkeit und somit zu einer verstärkten Depolarisation. Dies sind allerdings Effekte in Lösung, und nachdem in Rahmen dieser Arbeit die Messungen ausschließlich am Festkörper durchgeführt werden sollen, wird auf diese genannten Aspekte sowie Konzentrationseffekte nicht näher eingegangen.

Weitere, triviale Gründe, die zur Depolarisation führen können, sind zum Beispiel schlecht ausgerichtete Polarisatoren oder Effekte wie Reabsorption oder Lichtstreuung.

8.3 Fluoreszenzpolarisation chiraler Perylenfarbstoffe im Festkörper

Die Messmethode zur Bestimmung der Anisotropie bzw. der Polarisation von Fluoreszenz in Lösung sollte im Rahmen dieser Arbeit auf Festkörperproben übertragen werden. Dabei sollte untersucht werden, inwiefern von chiralen Festkörperfluoreszenz- und Metallglanzfarbstoffen, die mit vertikal polarisiertem Licht angeregt werden, polarisiertes Licht emittiert, bzw., im Fall der Metallglanzfarbstoffe, das polarisierte Licht auch reflektiert wird. Es galt herauszufinden, ob die chirale Information der Perylen-Seitenketten über die chirale bzw. gerichtete Anordnung im Festkörper auf das lichtabsorbierende Farbstoffsystem übertragen werden und somit linear polarisiertes Licht emittiert werden kann. Sollte dies der Fall sein, so müsste eine maximale Polarisation im Bereich der Emissionsbanden auftreten.

8.3.1 Bestimmung des G-Faktors

Zur Bestimmung des, für die Messungen erforderlichen, G-Faktors wurde ein Fluoreszenzsolarkollektor⁹⁸ mit, im glasartigem PMMA gelöstem, achiralen **S-13**-Perylenfarbstoff verwendet und der G-Faktor, wie in B.8.2.4 beschrieben, bestimmt. Dieser Farbstoff wurde gewählt, da er zum einen den identischen Absorptions- und Emissionsbereich wie die zu untersuchenden Farbstoffe besitzt und zum anderen achiral ist.

Zur Überprüfung dieser Standards wurden auch Fluoreszenzsolarkollektoren mit den chiralen Farbstoffen **75**, **76**, **77**, **80** und **81** hergestellt und als Probe zur Bestimmung des G-Faktors verwendet. Kontrollmessungen mit dem auf diese Weise bestimmten G-Faktor lieferten, wie erwartet, die identischen Messergebnisse. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die chiralen Farbstoffmoleküle isotrop im glasartigem Polymer gelöst sind und, wie in Kapitel B. 1 bereits diskutiert, sich die chirale Information in Lösung nicht über die Seitenkette auf das lichtabsorbierende Farbstoffsystem übertragen lässt.

Für alle Messungen wurde der G-Faktor mit einem **S-13**-Fluoreszenzsolarkollektor bestimmt.

8.3.2 Durchführung der Messungen

Die auszumessenden Proben wurden als Pulver bzw. als Farbstoffplättchen auf einem Glasobjektträger aufgebracht und mit Klebefilm fixiert. Anschließend wurden die Proben mit einem Festprobenhalter im 45°-Winkel in ein Varian-Cary-Eclipse mit manuellem Polarisationsfilter eingebracht. Die Anregung für die Emissionsspektren erfolgte bei 490 nm, für Anregungsspektren wurde bei 530 nm angeregt. Es wurde vertikal angeregt und anschließend einmal vertikal I_v und einmal horizontal I_h detektiert.

8.3.3 Polarisation der Fluoreszenzanregungsspektren chiraler Perylenfarbstoffe

Die erhaltenen Polarisationspektren verschiedener achiraler und chiraler, racemischer und enantiomerenreiner, Perylenfarbstoffe ähneln sich untereinander sehr stark in ihrem Aussehen. In Abb. 92 sind exemplarisch Spektren einiger Farbstoffe abgebildet.

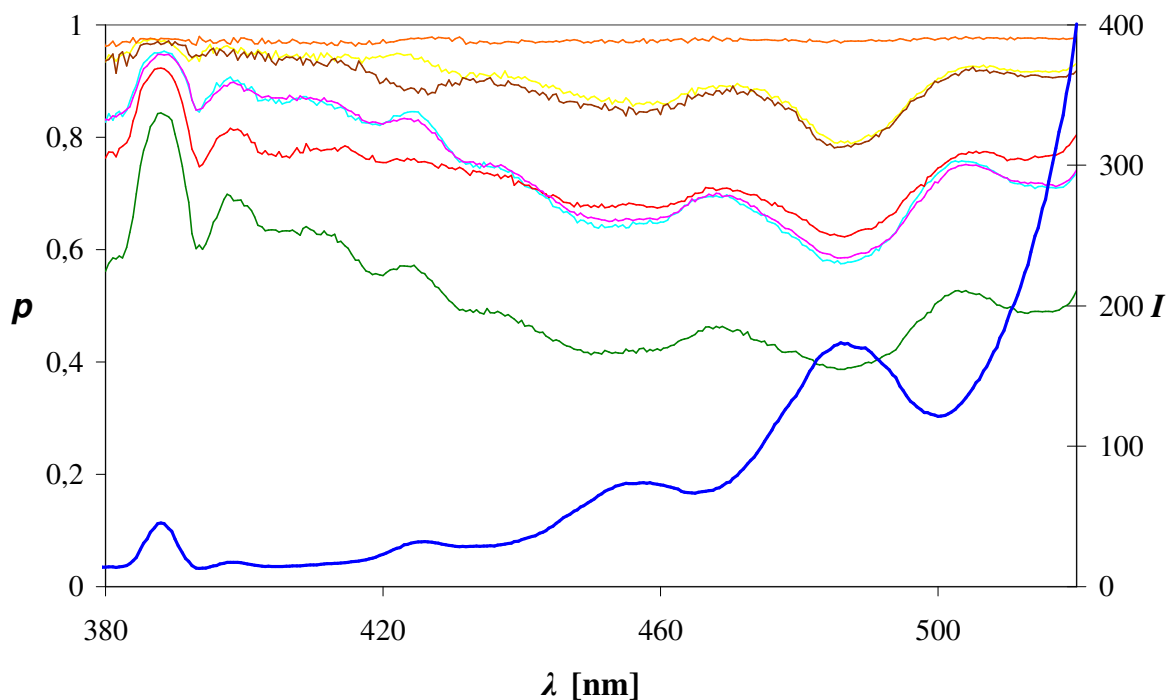


Abb. 92: Polarisation bei Fluoreszenzanregungsspektren; 79 (orange), 96 (gelb), 103 (braun), 29 (türkis), 83 (rosa), 93 (rot) und S-13 (grün); Fluoreszenzanregungsspektrum S-13 (blau).

Bei der Feinstruktur der abgebildeten Spektren fällt auf, dass die Absorptionsmaxima mit Minimum an Polarisation und Absorptionsminima mit Maximum an Polarisation zusammenfallen. In ihrem Verlauf sind die Spektren der verschiedenen Derivate nahezu identisch und es unterscheidet sie nur die Stärke der Polarisation. In dem Polarisationspektrum der Fluoreszenzanregung macht es keinen Unterschied, ob der Farbstoff achiral oder chiral ist. Auch konnte kein Unterschied in den Spektren zwischen racemischen und enantiomerenreinen Farbstoffen gefunden werden. So ist in Abb. 92 das Polarisationspektrum des racemischen Farbstoffes **96** (gelbe Kurve) nahezu identisch in Verlauf und Lage mit dem Spektrum des Farbstoffes mit Enantiomerenüberschuss **103** (braune Kurve).

Einzig das Polarisationspektrum von Perylenfarbstoff **79** aus L-Tryptophanol unterscheidet sich von allen anderen. Über den gesamten Messbereich zeigt das Spektrum einen Wert von 1 für die Polarisation. Folglich scheint der Farbstoff das polarisierte Licht über den gesamten Bereich der Anregung zu streuen.

8.3.4 Polarisierung bei (chiralen) Festkörperfluoreszenzfarbstoffen

Die Polarisierungsspektren der Festkörperfluoreszenzfarbstoffe **28** (racemisch) und **29** (enantiomerenrein) aus Kapitel B.3.1.3 sollten mit den Polarisierungsspektren der achiralen Festkörperfluoreszenzfarbstoffe **S-9** und **S-13** verglichen werden.

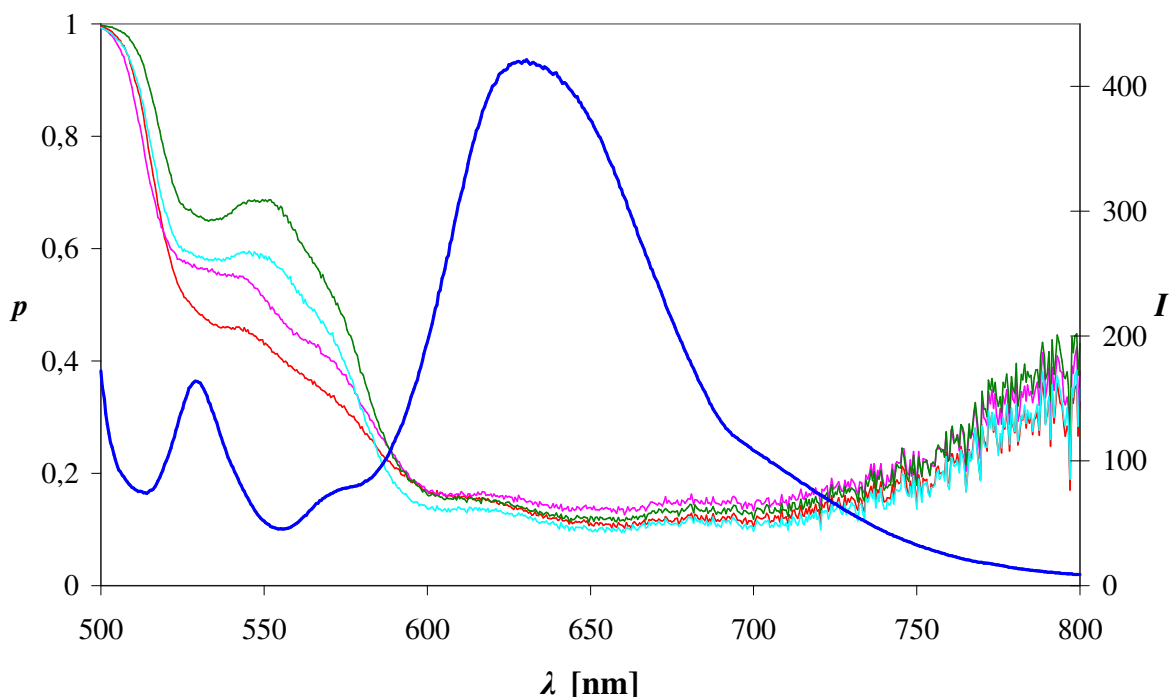


Abb. 93: Polarisierungsspektren der Festkörperfluoreszenzfarbstoffe **S-9**(rosa), **S-13** (rot), **28** (türkis) und **29** (grün); Emissionsspektrum von **29** (blau).

Die Polarisierungsspektren aller Verbindungen zeigen bei 500 nm einen Wert für die Polarisation von 1 und fallen danach stark ab. Dieser hohe Wert für die Polarisation wird durch gestreutes Anregungslicht verursacht und tritt bei allen Polarisationsmessungen von Festkörperproben auf.

Das Polarisierungsspektrum von **S-13** zeigt die geringste Feinstruktur und die niedrigste Polarisation der untersuchten Farbstoffe. **S-9** zeigt ein ähnliches Spektrum wie **S-13**, jedoch ist die Polarisation im Emissionsbereich des Perylenfarbstoffes höher und es deutet sich, wie bei den Polarisierungsspektren der Fluoreszenzanregung, eine Feinstruktur um die Emissionsmaxima an. Dabei wird auch hier die maximale Emission nicht beim Emissionsmaximum bei 530 nm, sondern beim darauffolgenden Emissionsminimum bei etwa 550 nm gemessen.

Die chiralen Fluoreszenzfarbstoffe, besonders der enantiomerenreine Farbstoff **29**, zeigen eine deutlich höhere Polarisation. Vor allem Farbstoff **29** zeigt einen deutlichen Wert von 0.7 bei 550 nm und unterscheidet sich im Kurvenverlauf und in der gemessenen Polarisation merklich von den achiralen Farbstoffen sowie vom racemischen Farbstoff **28**.

8.3.5 Polarisierung der chiralen Metallglanzfarbstoffe **25**, **26** und **27**

Die Polarisationspektren der chiralen Metallglanzfarbstoffe **26** und **27** sollten untereinander, also das *R*- mit dem *S*-Enantiomer, mit dem racemischen Farbstoff **25** und dem Standardperylenbisimid **S-13** verglichen werden.

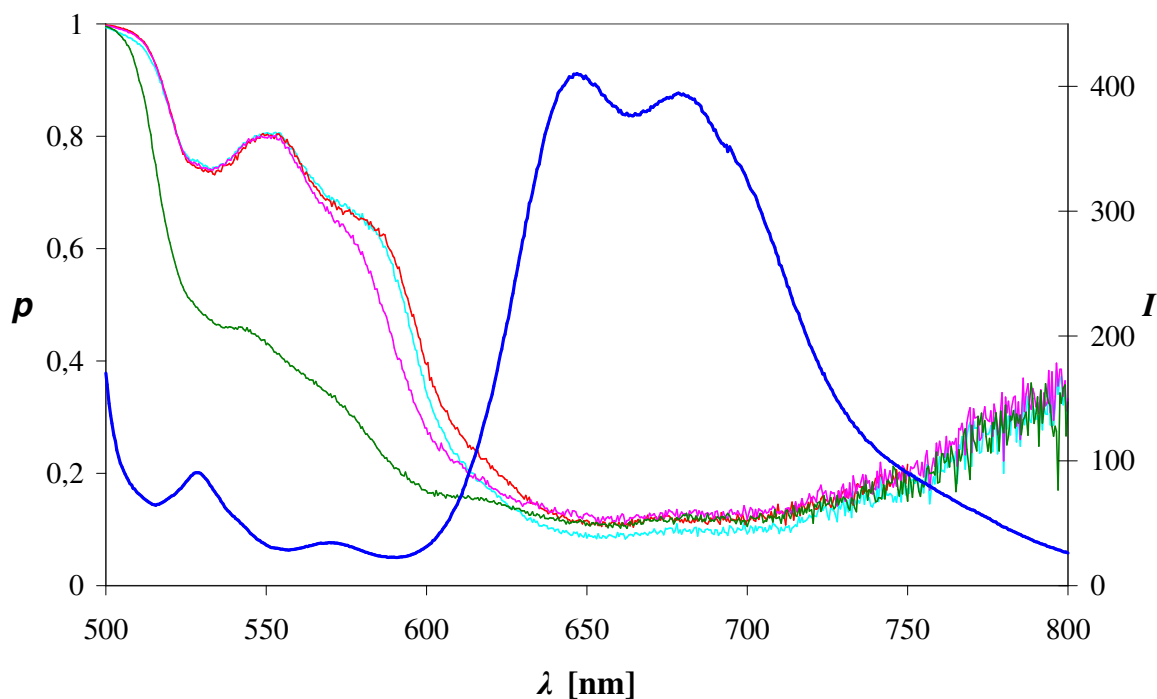


Abb. 94: Polarisationspektren der Festkörperfluoreszenzfarbstoffe **25** (rosa), **26** (türkis) und **27** (rot); Emissionsspektrum von **26** (blau).

Im Vergleich zu **S-13** zeigen die Farbstoffe **25** mit **27** eine sehr viel höhere Polarisation – ebenfalls, wie bei den Festkörperfluoreszenzfarbstoffen, mit einem Maximum nach dem Emissionsmaximum. Bei den enantiomerenreinen Farbstoffen **26** und **27** fällt die Polarisation nach dem Maximum bei etwa 550 nm nicht so schnell ab wie bei dem racemischen Farbstoff **25**, sondern bildet noch eine leichte Schulter aus. Ein Unterschied zwischen dem *R*- und dem *S*-Enantiomer ist nicht zu erkennen.

8.3.6 Polarisationspektren chiraler Metallglanzfarbstoffe aus reduzierten Aminosäuren

In Abb. 95 sind die Festkörperpolarisationsspektren der Metallglanzfarbstoffe aus reduzierten Aminosäuren und, als Referenz, das Polarisationspektrum von **S-13** abgebildet

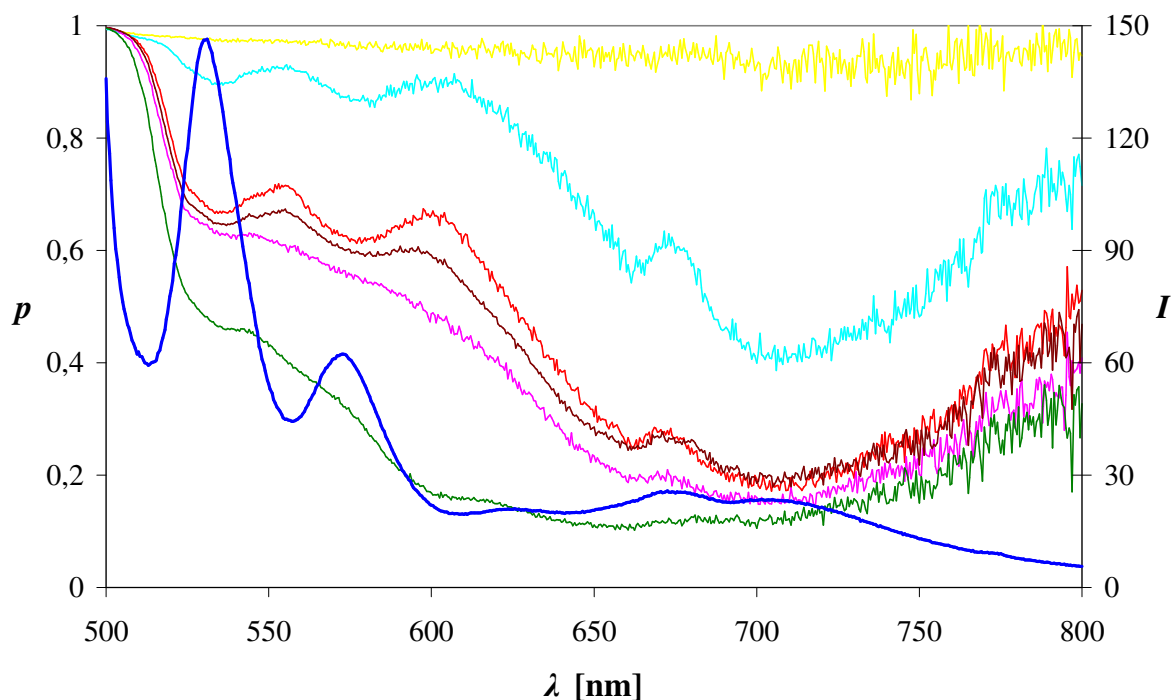


Abb. 95: Polarisationspektren der Verbindungen **79** (gelb), **78** (türkis), **77** (rot), **83** (braun), **75** (rosa) und **S-13** (grün); Emissionsspektrum von **77** (blau).

Wie auch schon beim Polarisationspektrum der Fluoreszenzanregung zeigt Farbstoff **79** durchgehend eine Polarisation von 1 – der Farbstoff streut somit auch das polarisierte über den gesamten Emissionsbereich.

Die exemplarisch abgebildeten, enantiomerenreinen Farbstoffe **77**, **78** und **83** zeichnen sich, im Vergleich zu **S-13**, durch eine hohe Polarisation und eine sehr ausgeprägten Feinstruktur aus. Sehr gut sind, wie auch schon bei den vorhergehenden Messungen, die Maxima der Polarisation nach dem Emissionsmaximum zu erkennen. Im Vergleich zu den chiralen Metallglanzfarbstoffen **26** und **27** tritt bei den enantiomerenreinen Farbstoffen aus reduzierten Aminosäuren bei etwa 600 nm noch mal ein deutliches Polarisationsmaximum auf. Im Gegensatz zu den enantiomerenreinen Farbstoffen zeigt der racemische Farbstoff **75** eine geringere Polarisation ohne die Polarisationsmaxima bei etwa 500 und 600 nm.

8.3.7 Polarisationspektren chiraler Metallglanzfarbstoffe aus 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen

Die Polarisationspektren der chiralen Metallglanzfarbstoffe aus reduzierten Cyanhydrinen ähneln in ihrer Form sowohl den Spektren der Festkörperfluoreszenzfarbstoffe aus Kapitel B.8.3.4 als auch den Spektren der chiralen Metallglanzfarbstoffe aus Kapitel B.8.3.6.

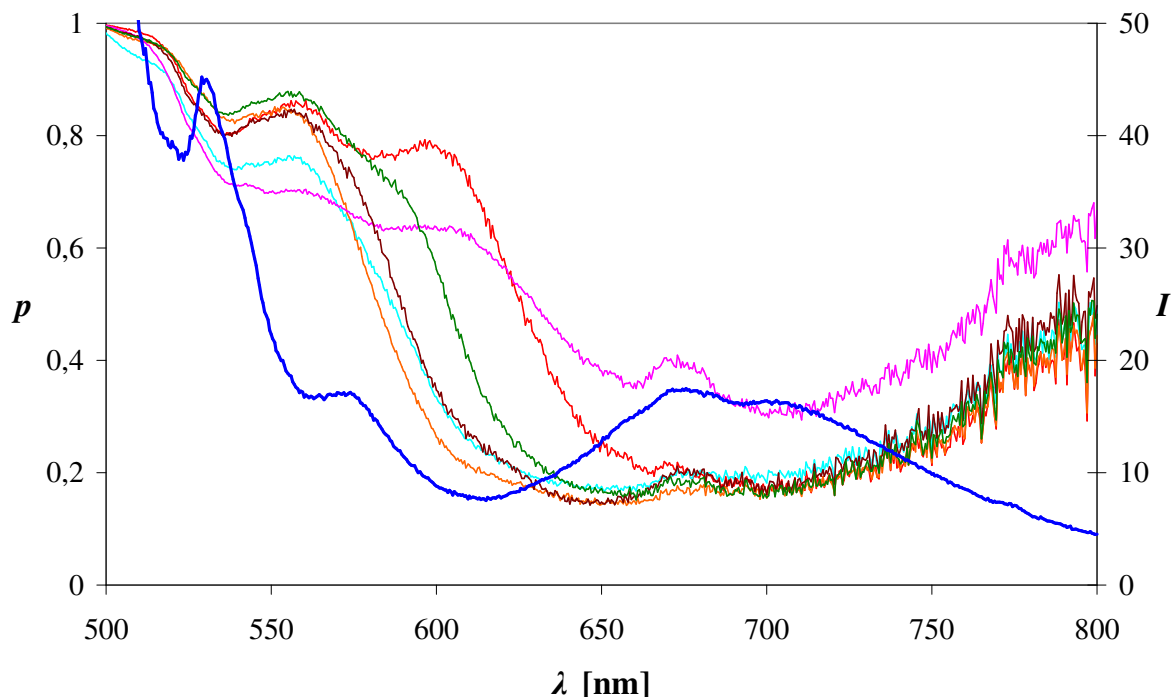


Abb. 96: Polarisationspektren der Verbindungen **95** (grün), **96** (rot), **103** (braun), **105** (orange), **96** (türkis) und **93** (rosa); Emissionsspektrum von **96** (blau).

Bei den Farbstoffen aus 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen lässt sich kein Unterschied zwischen racemischen Farbstoffen und Farbstoffen mit Enantiomerenüberschuss feststellen. So zeigt etwa der racemische Farbstoff **95** (Abb. 96, grüne Kurve) eine ähnliche Kurve wie Farbstoff **103** aus enantiomerenreinem Aminoalkohol (Abb. 96, braune Kurve).

Auffallend ist allerdings, dass Farbstoff **96** zwei unterschiedliche Polarisationskurven zeigt. So resultiert die rote Kurve mit der ausgeprägten Feinstruktur aus Abb. 96 von einer eher matten und glanzlosen Farbstoffprobe von Farbstoff **96**, wohingegen die türkise Polarisationskurve von einer aus Chloroform umkristallisierten Farbstoffprobe des gleichen Farbstoffes mit starkem Metallglanz resultiert.

Aufgrund dieses sonderbaren Verhaltens wurde vermutet, dass der Farbstoff in zwei unterschiedlichen Kristallformationen vorliegt, die allem Anschein nach unterschiedliche Polarisationspektren liefern.

Zur Überprüfung wurde eine Pulverdiffraktogramm beider Proben angefertigt, welche in Abb. 97 abgebildet sind.

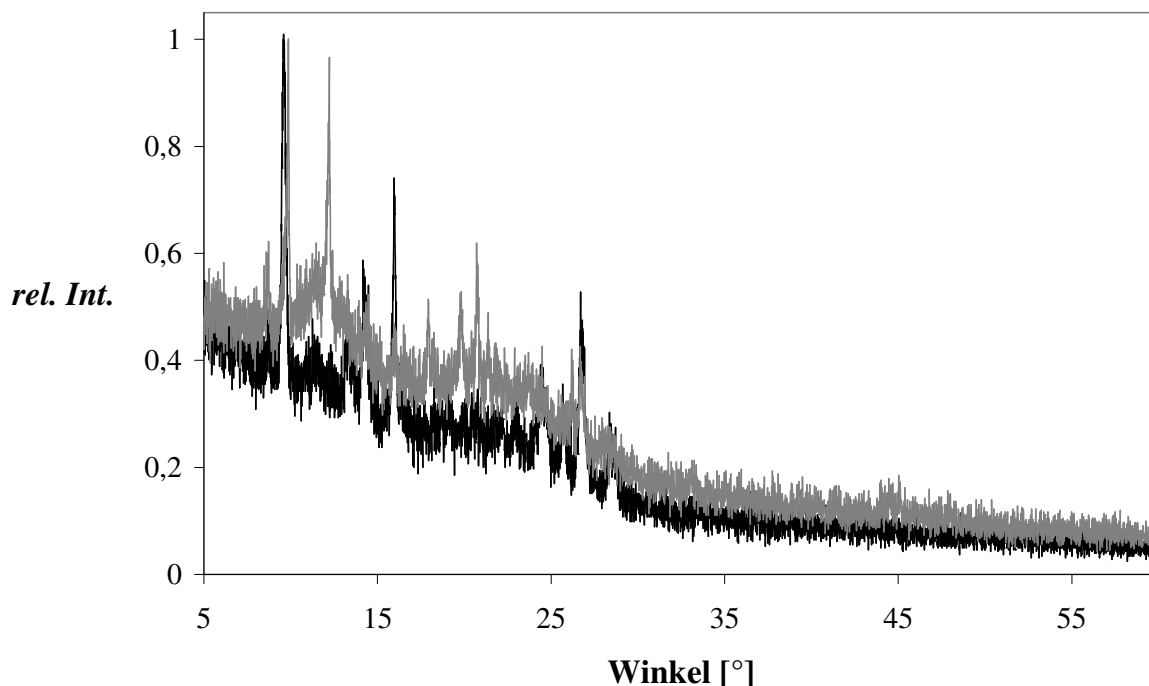


Abb. 97: Pulverdiffraktogramm von **96** (schwarz) und **96** aus Chloroform umkristallisiert (grau).

Es ist deutlich zu erkennen, dass der aus Chloroform umkristallisierte Farbstoff deutlich mehr Reflexe zeigt. Somit liegt der ein und derselbe Farbstoff in unterschiedlichen Kristallgittern vor.

8.4 Interpretation der Festkörper-Polarisationsspektren

Messungen der Polarisation von Festkörperproben haben gezeigt, dass ein deutlich höherer Wert für die Polarisation erreicht wird als in Lösung, wo der maximale Wert bei 0.4 liegt.

Die Polarisationsspektren der Fluoreszenzanregung zeigten für alle untersuchten Perylenfarbstoffe einen ähnlichen Kurvenverlauf der sich nur in der Höhe der Polarisation unterscheidet. Eine Unterscheidung zwischen chiralen und achiralen Farbstoffen konnte nicht gemacht werden. Lediglich Farbstoff **79** unterschied sich, da er über den gesamten beobachteten Bereich eine Polarisation von 1 aufweist, also das polarisierte Licht streut.

Bei Polarisationsmessungen im Emissionsbereich konnte bei allen untersuchten Farbstoffen keine maximale Polarisation im Bereich der Emissionsbanden festgestellt werden. Die Maxima der Polarisation liegen bei den Minima der Emissionskurve. Eine Ausnahme ist auch hier Farbstoff **79**, der das polarisierte Licht erneut über den gesamten beobachteten Bereich streut und somit eine Polarisation von 1 aufweist. Eine Unterscheidung von achiralen und chiralen Farbstoffen durch den Vergleich der Spektren gelang nicht. So zeigt zwar der achirale Farbstoff **S-13** die geringste Polarisation und die am

wenigsten ausgeprägte Feinstruktur und könnte als Standard betrachtet werden, jedoch unterscheidet sich bereits die Polarisation von ebenfalls achiralen **S-9** deutlich.

Bei Polarisationsmessungen des chiralen Farbstoffes **96** ergaben sich zwei unterschiedliche Spektren. Es konnte anhand von Pulver-Diff-Aufnahmen gezeigt werden, dass dieser Farbstoff in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegt, von der jede ein unterschiedliches Spektrum liefert.

Wegen dieses Ergebnisses wird vermutet, dass es bei Festkörperpolarisationsmessungen der, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, Perylenfarbstoffe nur auf die Packung im Kristall ankommt. Somit können allem Anschein nach mit den durchgeführten Polarisationsmessungen nur verschiedene Kristallstrukturen der Perylenfarbstoffe unterschieden werden. Eine Unterscheidung von achiralen und chiralen Farbstoffen bzw. von *R*- und *S*-Enantiomeren gelingt nicht.

Es ist mit Hilfe der Polarisationsmessung auch nicht gelungen einen von der chiralen Umgebung im Kristall in den Perylenchromophor induzierten chiroptischen Effekt zu beobachten.

C. Zusammenfassung

- **CD-Spektroskopische Untersuchungen an Perylenfarbstoffen mit verändertem Farbsystem**

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die chiralen Perylenfarbstoffe **2^v** und **4** mit, im Vergleich zu den Standardperylenbisimiden, verändertem Farbsystem synthetisiert werden. CD-Spektroskopische Untersuchungen ergaben keinen Effekt bei diesen chiralen Farbstoffen. Anhand dieser Farbstoffe konnte jedoch gezeigt werden, dass eine chirale Information, die direkt benachbart zum Akzeptor des farbgebenden Systems steht, nicht auf die lichtabsorbierende Einheit des Chromophors übertragen werden kann. Um CD-Effekte bei chiralen Perylenfarbstoffen zu erzielen ist es wohl unumgänglich, die chirale Information über einen zusätzlichen Mechanismus, wie Excitonenwechselwirkungen verschiedener Chromophore untereinander, in die lichtabsorbierende Einheit zu induzieren. Dieses Prinzip konnte mit dem chiralen bichromophoren Perylenfarbstoff **5**, der einen unerwartet hohen CD-Effekt zeigt, bestätigt werden.

- **Chirale bichromophore Perylenfarbstoffe durch Acetalbildung**

Aus den synthetisierten chiralen Perylen-Farbstoffvorstufen **6**, **7** und **8** konnten durch säurekatalysierten Umsatz mit *n*-Alkyl-Dialdehyden unter Ausbildung von zwei Acetaleinheiten die chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffe **12** bis **23** dargestellt werden.

UV/Vis-Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die *meso*-Form einen geringeren Absorptionskoeffizienten der zweiten Perylenschwingungsbande bei 490 nm aufweist als die enantiomerenreinen Farbstoffe gleicher Kettenlänge. Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die enantiomerenreinen Farbstoffe leicht bathochrom im Vergleich zur *meso*-Form verschoben sind und eine höhere Intensität im längerwelligen Bereich zeigen. Des Weiteren zeigt der Vergleich der enantiomerenreinen Farbstoffe aus verschiedenen langen *n*-Alkyl-Dialdehyden, dass mit Zunahme der Kettenlänge der molare Extinktionskoeffizient sinkt, dagegen die Intensität der Emission im längerwelligen Bereich steigt. Dies ist auf die intramolekulare Anordnung der Chromophore zurückzuführen.

Es konnte gezeigt werden, dass eine 1:1-Mischung (künstliches Racemat) aus **22** und **23** durch Säurekatalyse in **21** überführt werden kann.

Von den enantiomerenreinen Farbstoffen konnten excitonengekoppelte CD-Spektren aufgenommen werden und es wurde festgestellt, dass der CD-Effekt mit steigender Kettenlänge zwischen den Aceta-

^v Eine Übersicht der nummerierten Verbindungen ist im Anhang E. 5 ab Seite 268 zu finden.

leinheiten zunimmt. Wird die Kettenlänge stark verlängert, so dreht sich der CD-Effekt um, was durch ein „Zurückfallen“ der Chromophore erklärt werden kann.

Ein Vergleich der Farbstoffe **12** bis **23** mit den literaturbekannten chiralen bichromophoren Silikon^{22,23} zeigt, dass, zum einen, die außergewöhnlichen Eigenschaften nicht auf die flexible Silikonkette zurückzuführen sind und dass, zum anderen, die in dieser Arbeit synthetisierten Farbstoffe bedeutend größere Effekte zeigen.

- **Chirale Diazepinoperylene**

Als Ausgangsmaterial für chirale Diazepinoperylene konnten die chiralen, symmetrisch substituierten Perylenbisimide **25** bis **27** sowie die chiralen, unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe **28** bis **30** in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die Farbstoffe **26** und **27** zeichnen sich durch einen metallischen Glanz, die Farbstoffe **28** und **29** durch eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz aus.

Es ist gelungen aus diesen Vorstufen die ersten chiralen Diazepinoperylene **31** bis **35** zu synthetisieren, sowie das achirale Diazepinoperylen **24** zum chiralen Farbstoff **36** umzusetzen. Die Kombination der beiden Merkmale metallischer Glanz und Chiralität gelang nicht, da die chiralen Diazepinoperylene **31** bis **36**, im Gegensatz zum achiralen Diazepinoperylen **24**, keine Metallglanzeigenschaften aufweisen.

Durch CD-Spektroskopische Untersuchungen der chiralen Diazepinoperylene **31** bis **35** konnte gezeigt werden, dass die chirale Information an den *N*-Termini der Ausgangsverbindungen auf den Phenyl-Chromophor am Diazepinoring übertragen werden kann und somit ein excitonengekoppeltes CD-Spektrum mit geringem Effekt resultiert. Der CD-Effekt konnte deutlich gesteigert werden, indem bei Farbstoff **36** die chirale Information direkt benachbart zum Phenyl-Chromophor angebracht wurde. Mit diesen CD-Spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass auch ein Chromophor in longitudinaler Richtung des π -Systems mit einer chiralen, schraubenförmigen Anordnung durch Excitonenwechselwirkung einen CD-Effekt in den Perylenchromophor induzieren kann.

- **Chirale Metallglanzfarbstoffe aus 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen**

Es ist gelungen, die racemischen 2,2'-substituierte 3-Aminopropan-1-ole **46** bis **51** als Edukt für chirale Perylenfarbstoffe auf verschiedenen Wegen zu synthetisieren. Bei der Synthese chiraler Cyanessigsäureester konnte eine direkte Verseifung zur freien Cyanessigsäure durch Umsatz von **37** mit Methyl- oder Ethyliodid und Ethanolat beobachtet werden, was eine vereinfachte Synthesevariante zur Darstellung chiraler Cyanessigsäurederivaten ist.

Es konnte gezeigt werden, dass die enantioselektive Hydrierung der Cyanacrylate **44** und **45** nicht zur Darstellung enantiomerenreiner 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole geeignet ist, da Racemisie-

rung bei der Reduktion zum Aminoalkohol erfolgt. Die Darstellung von ungesättigten Aminoalkoholen aus **44** und **45** als Edukt für die enantioselektive Hydrierung war nicht erfolgreich.

Durch Racematspaltung der chiralen Cyanessigsäure **38** mit anschließender Reduktion, sowie durch Racematspaltung von **49** konnten die 2,2'-substituierte 3-Aminopropan-1-ole **64a** und **64b** mit hohem Enantiomerenüberschuss dargestellt werden.

Durch die Verwendung des chiralen Pyrimidinonauxiliars **68** konnte durch stereoselektive Alkylierung die chirale β -Aminosäure **70** mit hohem Enantiomerenüberschuss synthetisiert werden, die durch Reduktion zum entsprechenden Aminoalkohol **71** umgesetzt wurde.

Aus den Aminoalkoholen **46** bis **51** konnten die racemischen Perylenfarbstoffe **52** bis **57** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die racemischen Farbstoffe zeichnen sich durch einen ausgeprägten metallischen Glanz aus.

Aus den Aminoalkoholen mit hohem Enantiomerenüberschuss **64b** und **71** sowie aus L-Norephedrin konnten die chiralen Metallglanzfarbstoffe **72**, **73** und **74** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Mit ihnen ist es gelungen die zwei Merkmale Metallglanz und Chiralität zu vereinen.

- **Chirale Metallglanzfarbstoffe aus reduzierten Aminosäuren**

Es konnten erfolgreich die Farbstoffe **75** bis **85** aus verschiedenen reduzierten Aminosäuren und Aminosäurederivaten synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Bei den Farbstoffen **76** bis **79** konnte bei CD-Spektroskopischen Untersuchungen ein CD-Effekt nachgewiesen werden. Die Farbstoffe **76** bis **78** sowie die Farbstoffe **81** bis **83** zeigen einen ausgeprägten metallischen Glanz, womit wiederum das Merkmal Metallglanz mit dem Merkmal Chiralität vereint werden konnte.

- **Chirale Metallglanzfarbstoffe aus 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen**

Aus *n*-Alkyl-Cyanhydrinen konnten erfolgreich die racemischen 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-ole **86** bis **91** dargestellt werden.

Durch Racematspaltung der Verbindungen **87** und **88** konnten nur Aminoalkohole mit geringem Enantiomerenüberschuss erhalten werden.

Das Enzym (*R*)-Oxynitrilase konnte erfolgreich aus Bittermandeln extrahiert, mit Hilfe des hergestellten Affinitätsharzes aufgereinigt und als Reinzym erhalten werden. Die mit der (*R*)-Oxynitrilase katalysierte Cyanhydrinsynthese mit anschließender Reduktion lieferte die 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-ole mit sehr gutem Enantiomerenüberschuss.

Aus den racemischen 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen **86** bis **91** konnten die racemischen Perylenfarbstoffe **92** bis **97** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die racemischen Farbstoffe **92**, **94**, **95** und **96** zeichnen sich durch einen ausgeprägten metallischen Glanz aus.

Aus den Aminoalkoholen mit hohem Enantiomerenüberschuss **98** bis **101** konnten die chiralen Metallglanzfarbstoffe **102** bis **105** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Mit ihnen ist es gelungen die zwei Merkmale Metallglanz und Chiralität zu vereinen.

- **Chirale Perylenfarbstoffe in Flüssigkristallanwendungen**

Mit den synthetisierten chiralen Perylenfarbstoffen **26**, **82** und **105** ist es gelungen in den nematischen Flüssigkristall MBBA eine cholesterische Mesophase zu induzieren. Über die helicale Struktur der cholesterischen Phase konnte ein CD-Effekt in die Perylenfarbstoffe, die selbst keinen Effekt zeigen, induziert werden. Diese Flüssigkristallanwendung chiraler Perylenfarbstoffe gekoppelt mit dem sogenannten Liquid Crystal Induced Circular Dichroism (LCICD) kann für Sicherheitsmarkierungen von Interesse sein.

- **Untersuchungen zur Fluoreszenzpolarisation von chiralen Perylenfarbstoffen im Festkörper**

Mit Hilfe der Fluoreszenzpolarisation sollte untersucht werden, inwiefern von chiralen Festkörperfluoreszenz- und Metallglanzfarbstoffen polarisiertes Licht emittiert, bzw. das polarisierte Licht auch reflektiert wird. Es galt herauszufinden, ob die chirale Information der Perylen-Seitenketten über die chirale bzw. gerichtete Anordnung im Festkörper auf das lichtabsorbierende Farbstoffsystem übertragen werden und somit linear polarisiertes Licht emittiert werden kann – damit kann ein sichtbares Merkmal wie Metallglanz oder Festkörperfluoreszenz mit einem für das menschliche Auge nicht wahrnehmbarem Merkmal vereint werden.

Diesbezügliche Untersuchungen zeigten jedoch keine maximale Polarisation im Bereich der Emissionsbanden und achirale sowie racemische Farbstoffe können nicht von enantiomerenreinen Farbstoffen unterschieden werden. Mit Hilfe von Pulver-Diffraktometer-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Form der Fluoreszenzpolarisationskurve maßgeblich von der Kristallstruktur der Farbstoffproben abhängt und nicht von der Chiralität. Somit kann mit der Methode der Fluoreszenzpolarisation, angewandt auf chirale Festkörperproben, nicht das zweite Merkmal „Chiralität“ detektiert werden.

D. Experimenteller Teil

D. 1 Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken

1.1 Allgemeine Hinweise und Arbeitstechniken

Synthesen von luftempfindlichen und hygroskopischen Substanzen erfolgten in ausgeheizten Glasapparaturen an einer Feinvakuumanlage in Schlenktechnik durchgeführt. Der Arbeitsdruck wurde mit einer Drehschieberpumpe RZ-5 der Firma Vakuubrand auf einen minimalen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt. Als Inertgase wurden wahlweise Stickstoff aus der Hausleitung mit einer Reinheit 5.0 oder Argon mit der Reinheit 4.8 verwendet. Entfernung überschüssiger Lösungsmittel erfolgte mit Hilfe eines Rotationsverdampfers der Firma Büchi und Heidolph bei einem Druck von bis zu 10 mbar. Verwendete Substanzen wurden an einer Analysenwaage PG503 der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg bestimmt.

Verwendete Lösungsmittel wurden, wenn nötig, vor Verwendung nach Standardvorschriften getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.^{64,99}

Zur analytischen Auftrennung der Substanzgemische und zur Reaktionskontrolle wurden DC-Fertigplatten verwendet. Zum Einsatz kamen wahlweise mit Fluoreszenz-Indikator beschichtete Folien mit der Spezifikation „Alugramm SIL G/UV₂₅₄“ (Kieselgel 60, Schichtdicke 0.25 mm, Firma Merck) oder „Alugram ALOX N/UV₂₅₄“ (Aluminiumoxid, Schichtdicke 0.20 mm, Firma Macherey-Nagel).

1.2 Trennverfahren

Substanzgemische wurden mittels Säulenchromatographie präparativ aufgetrennt. Die Durchmesser der verwendeten Glassäulen waren von der Substanzmenge abhängig. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60 (Merck Geduran; Korngröße 0.040 – 0.063 mm oder 0.063 – 0.200 mm) oder basisches Aluminiumoxid (Macherey&Nagel, AlOx basisch).

Die präparative Auftrennung erfolgte bei schwer trennbaren Substanzgemischen auch mit einer *Separcore* Mitteldruck-Chromatographie-Anlage (MPLC-Anlage; **Medium Pressure Liquid Chromatography**) der Firma Büchi. Spezifikation: Pump Manager C-615, Pump Module C-605, Fraktionen

Sammler C-660. Je nach Substanz und Substanzmenge wurden verschiedene beschichtete Drucksäulen mit Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm, Firma Merck) als stationäre Phase. Für die Trennung wurden Flussraten von 2 bis 100 mL · min⁻¹ und Drücke zwischen 0 und 50 bar eingestellt. Die Detektion der einzelnen Fraktionen erfolgte mit einem zwischengeschalteten Knauer WellChrom Spektralphotometer K-2500 im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 600 nm. Die Fraktionierung wurde mit einem Linseis L 120 S 1-Kanal-y-t-Schreiber aufgezeichnet.

1.3 Gelpermeationschromatographie

Für GPC-Messungen (Gel Permeations Chromatographie) wurde ein *PL-GPC50* mit Autosampler der Firma Polymer Laboratories verwendet. Das System wurde mit drei Säulen *PLgel 10 μm MIXED-B* mit einer Gesamtlänge von 900 mm (3 x 300 mm) betrieben. Die Detektion der Retentionszeiten erfolgte mit einem RI-Detektor (Differential-Refraktometer) und einem Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 459 nm für Perylenfarbstoffe. Als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran (stabilisiert mit 250 ppm 4-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butyltoluol, BHT) bei einer Flussrate von 1 mL · min⁻¹ verwendet. Die Kalibration erfolgte mittels enverteilter Polystyrolstandards der Firma Polymer Laboratories.

1.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie wurde an folgenden Geräten durchgeführt:

200 MHz: *Varian Mercury 200*

300 MHz: *Bruker ARX300* und *Varian Vnmrs 300*

400 MHz: *Varian Inova 400*, *Varian VXR400S* und *Varian Vnmrs 400*

600 MHz: *Bruker AMX600* und *Varian Vnmrs 600*

Die chemische Verschiebung δ ist in ppm bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als Standard angegeben. Multiplizitäten wurden mit den Abkürzungen s (= Singulett), d (= Duplett), t (= Triplet), q (= Quartett) und m (= Multiplett) angegeben. Die zugehörigen Kopplungskonstanten wurden in Hz bestimmt.

1.5 Optische Spektroskopie

1.5.1 Probenvorbereitung

Alle Messungen wurden in Hellma Präzisionsküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt. Die Einwaage für optische Messlösungen erfolgte an einer Ultramikrowaage UM3 von Mettler mit einer Genauigkeit von $\pm 0.2 \mu\text{g}$. Als Lösungsmittel wurden Uvasol Solventien der Firma Merck eingesetzt.

Festproben wurden, wie auch in Kapitel B.4.2 beschrieben, als Pulver auf einen Glas-Objektträger oder ein Quarzglas-Küvettenfenster aufgebracht und mit farblosem Klebefilm fixiert.

1.5.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren wurde an folgenden Geräten durchgeführt:

Bruins Omega 20; Messungen von 350 bis 750 nm mit einem Datenpunktabstand von 0.2 nm und einer Kumulation von 5.

Varian Cary 5000; Messungen von 200 bis 3200 nm mit einem Datenpunktabstand von 0.2 nm mit einer Integrationszeit von 0.100 s und einer Datenpunktaufnahme von $120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Temperierung der Proben erfolgte mit einem *Varian Water Peltier System PCB 150*. Festproben wurden mit einer Ulbrichtkugel aus *Spectralon* mit einem Innendurchmesser von 100 mm durchgeführt (vgl. auch B.4.2).

1.5.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde an folgenden Geräten durchgeführt:

Perkin Elmer FS 3000; Totalkorrigiert

Varian Cary Eclipse, rotsensitiv (Detektor: Hamamatsu R3896). Temperierung erfolgte im thermostatisierbaren 4-fach-Küvettenhalter, wahlweise mit Küvetteninnenthermometer. Festproben wurden mit einem Varian Festprobenhalter mit einem Winkel von 45° ausgemessen. Fluoreszenzpolarisationsmessungen erfolgten mit einem manuell einstellbaren Polarisationsfilter der Firma Varian. Einstellbar waren horizontale und vertikale Polarisation sowie die Neutralstellung bei 54.7° .

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten durchgeführt.^{100,101}

1.5.4 Infrarotspektroskopie

Die Messungen der Infrarotspektren wurden an einem *Perkin Elmer Spectrum BX II FT-IR System* mit ATR-Einheit durchgeführt. Die Proben wurden direkt auf die Probenzelle aufgetragen. Die Absorption wurde bei allen Messungen in der Einheit cm^{-1} angegeben und erstreckt sich über einen Bereich zwischen 400 bis 4000 Wellenzahlen. Für die qualitative Charakterisierung wurden folgende Abkürzungen benutzt: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), breit (br.).

1.5.5 CD-Spektroskopie

Jasco J 810 Spectropolarimeter; Eine gespeicherte Korrekturkurve der verwendeten Küvette und des verwendeten Lösungsmittels wurde automatisch abgezogen.

1.6 Massenspektroskopie

Messungen von CI-, EI- und FIB-Spektren erfolgte an einem *Finnigan MAT 95*. Bei Niederauflösung wurde die Auflösung etwa auf 1000 und bei Hochauflösung auf etwa 5000 eingestellt. Je nach Methode wurden Messbereiche von 40 bis 3040 u aufgenommen. Elektronenstoß Ionisation (EI) und Chemische Ionisation (CI) wurden bei einer Quelltemperatur von 250 °C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Für den Vergleich der EI-Spektren diente die *NIST-EPA-NIH Mass Spectral Library '02*. Für CI wurde Isobutan als Reaktantgas bei einem Quellaußendruck von $2 \cdot 10^{-4}$ bar verwendet. Direktverdampfungsproben (DEP/EI, DEP/CI) wurden auf einem Platinfaden von 20 bis 1600 °C mit einer Rate von $120 \text{ Grad} \cdot \text{min}^{-1}$ aufgeheizt, Direktinsertionsproben (DIP/EI, DIP/CI) in einem Aluminiumtigel von 20 bis 400 °C mit einer Rate von $60 \text{ Grad} \cdot \text{min}^{-1}$. FIB- (Fast Ion Bombardement) Proben wurden durch Beschuss mit 20 kV schnellen Cäsium-Ionen in 2-Nitrobenzylalkohol- oder Glycerin-Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert. Atmosphärendruck Chemische Ionisation Messungen (APCI) wurden an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* durchgeführt. Die Auflösung war auf 100.000 bei m/z 400 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 50 bis 2000 u aufgenommen. Der Entladungsstrom betrug $4 \mu\text{A}$, die Verdampfungstemperatur 400 °C, die Heizerkapillarentemperatur

200 °C und der Stickstoff-Schießgasdruck 40 arb.^{vi} ESI-Messungen (Elektrospray Ionisation) wurden an einer IonMax Ionenquelle mit ESI-Kopf durchgeführt (Firma Finnigan, Bremen, Deutschland). Die Spraykapillarenspannung betrug 3 kV, die Heizerkapillarentemperatur 200 °C und der Stickstoff-Schießgasdruck 30 arb.

1.7 Elementaranalytik

Die Bestimmung der molekularen Zusammensetzung von zu charakterisierenden Verbindungen erfolgte im Mikroanalytischen Labor in einem *Elementar vario EL*.

1.8 Chirale Gaschromatographie^{vii}

Zur Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen durch Gaschromatographie wurde eine Anlage der Firma Hewlett & Packard (*HP 6890 GC System*) mit FID-Detektor und dem Trägergas Wasserstoff (2.0 mL/min) verwendet. Die Messungen wurden isotherm bei den angegebenen Temperaturen durchgeführt. Als stationäre Phase dienten die Säulen:

Varian CP-Chirasil-Dex-CB 25 m · 0.25 mm · 0.25 µm,

astec Chiraldex G-TA 30 m · 0.25 mm · 0.25 µm

1.9 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte an einem Büchi 535 Melting Point bis zu einer Maximaltemperatur von 250 °C.

^{vi} arb = arbitrary unit; von der Firma Finnigan Bremen frei gewählte und definierte Einheit.

^{vii} Mein spezieller Dank an Herrn Albrecht Metzger der Arbeitsgruppe Knochel für seine Ausdauer bei der Bestimmung der *ee*-Werte synthetisierter Verbindungen.

1.10 Röntgen-Kristallstrukturanalyse

Messungen zur Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung an Pulvern wurden an einem Stoe StadiP Transmissionsdiffraktometer mit Kupfer-Röhre (Wellenlänge $\lambda = 154.06$ pm) und Germanium-Monochromator durchgeführt.

1.11 Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel

Die eingesetzten Lösungsmittel und Standardreagenzien wurden von der Zentralen Versorgung des Departments Chemie bezogen. Für die Synthesen eingesetzte Feinchemikalien wurden wahlweise von Acros, Fluka, Lancaster oder Sigma-Aldrich bezogen und wurden, sofern nicht speziell angeführt, ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Zur besseren Reproduzierbarkeit der durchgeführten Synthesen befindet sich eine detaillierte Auflistung und Spezifikation der verwendeten Feinchemikalien im Anhang, Kapitel E. 2.

1-Hexylheptylamin wurde nach einer Standardvorschrift synthetisiert und gereinigt.¹⁰² Die anschließende Synthese zum symmetrisch substituierten *N,N'*-Bis-(hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetra carbon-säurebisimid, **S-13**, sowie die partielle Verseifung von **S-13** zu *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid, **S-13-MIMA**, **3** wurde ebenfalls nach gut ausgearbeiteten Standardvorschriften durchgeführt.^{8,7}

D. 2 Synthesevorschriften und Analytik

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften und Herstellung von Standardlösungen

2.1.1 Allgemeine Vorgehensweise zur Messung von Festkörperreflektionsspektren

Die auszumessenden Proben werden in Form eines Pulvers auf einen Glasobjektträger aufgebracht und mit Klebefilm fixiert. Bei Messungen im UV-Bereich werden die Proben auf einem Quarzglas-Küvettenfenster aufgebracht und ebenfalls mit Klebefilm fixiert.

Die so präparierten Proben werden auf eine 3 mm dicke Teflonplatte mit Teflonumrandung in Dicke des Objektträgers gelegt und direkt an der Öffnung der Ulbricht-Kugel mit Klebefilm fixiert, welche gegenüber dem Strahleinlass ist. Es ist darauf zu achten, dass die Probe voll im Probenfenster ist und gut angestrahlt wird. Die Messung im Varian Cary 5000 erfolgt im „Single-Beam-Front“-Betrieb, gemessen wird die Reflektivität, $%R$ (beides einzustellen im Setup-Menü der Scan-Software). Die Detektorstärke kann im Setup-Menü unter „Energy“ eingestellt werden. Eine „Energy“-Anlegung von 1 lieferte die besten Messergebnisse.

Für die Aufnahme der „Baseline“ wurde ein Objektträger mit Klebefilm verwendet, der, wie oben beschrieben, an der Ulbricht-Kugel angebracht wurde. Diese „Baseline“ bzw. Korrekturlinie des Messhintergrunds wurde von den gemessenen Spektren automatisch abgezogen.

2.1.2 Allgemeine Vorgehensweise zur Messung eines Liquid Crystal Induced Circular Dichroism (LCICD) von chiralen Perylenfarbstoffen in MBBA

Für die Messungen werden 5.0 mg Farbstoff in 100 mL Dichlormethan gelöst. 1.0 mL Farbstofflösung werden mit 50 mg MBBA versetzt und kurz durchmischt.

Über ein sauberes Quarzglasküvettenfenster wird mehrmals mit einem Styroporblock in einer Richtung gerieben, um dem Flüssigkristall die benötigte Vorzugsrichtung zu geben.^{85,95,103}

Die Mischung wird mit einer Pipette auf ein Quarzglasküvettenfenster aufgebracht und es wird gewartet bis das Dichlormethan verdampft ist. Es bildete sich eine dunkelrosafarbene, viskose Flüssigkeit.

Eine zweites Quarzglasküvettenfenster wird über den Flüssigkristallfilm gelegt und die Probe anschließend im, auf 25 °C temperierten, CD-Spektrometer ausgemessen.

2.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift **I** zur Darstellung racemischer Cyanhydrine

1.2 Äquivalente fein gemörseres Natriumcyanid und 1.0 Äquivalente Keton werden in H₂O vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Wenn alles Natriumcyanid gelöst ist werden 0.9 Äquivalente Schwefelsäure (35 prozentig) langsam zugetropft, so dass die Temperatur der Lösung nicht über 5 °C steigt. Eventuell freiwerdende Blausäure wird zur Vernichtung durch eine Waschflasche mit Natriumhypochloritlösung geleitet. Nach beendeter Zugabe wird 15 Minuten bei 0 °C gerührt, die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter gegeben und dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Stabilisierung des Cyanhydrins mit Chloressigsäure (0.5 g, 5 mmol) versetzt und über MgSO₄ getrocknet. Die Rohlösung des Cyanhydrins wird ohne weitere Aufarbeitung nach Arbeitsvorschrift **II** reduziert.

2.1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift **II** zur Darstellung von β -Hydroxy-Aminen

1.2 Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid werden in absolutem Diethylether unter Schutzatmosphäre suspendiert und 1.0 Äquivalente der Cyanhydrinlösung über einen Tropftrichter unter Eiskühlung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

2.1.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift **III** zur Racematspaltung von Aminoalkoholen mit (*S*)-(+)-Mandelsäure

1.0 Äquivalente des entsprechenden Aminoalkohols und 1.0 Äquivalente (*S*)-(+)-Mandelsäure werden in Methanol gelöst, mit 50 mL Diethylether und 2 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt und 24 h bei 4 °C belassen. Gebildetes Diastereomerensalz wird abgetrennt, mit 20 mL eiskaltem Diethylether gewaschen und aus wenig Diethylether umkristallisiert. Das Diastereomerensalz wird abgesaugt, im Feinvakuum getrocknet, anschließend in 50 mL Diethylether aufgenommen und mit 50 mL 2 N Natronlauge extrahiert. Die organische Phase wird noch mal mit 20 mL Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt und im Feinvakuum getrocknet. Fällt nach 24 h kein Diastereomerensalz aus, wird 24 h im Tiefkühlschrank bei -24 °C gelagert. Tritt weiterhin keine Kristallbildung ein, so werden 50 mL Diethylether zugefügt und wiederum 24 h im Tiefkühlschrank bei -24 °C belassen. Dies wird bei Bedarf noch zwei mal wiederholt.

2.1.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift **IV** zur Racematspaltung von Cyanessigsäuren mit Chinin^{40,51}

1.0 Äquivalente der entsprechenden Cyanessigsäure und 1.0 Äquivalente Chinin werden in Methanol gelöst, mit 200 mL Diethylether versetzt und über Nacht bei 4 °C belassen. Es wird mit weiteren 100 mL Diethylether versetzt und 72 h bei -24 °C belassen. Gebildetes Diastereomerensalz wird abgetrennt, mit 50 mL eiskaltem Diethylether gewaschen und aus wenig Diethylether umkristallisiert. Das Diastereomerensalz wird abgesaugt und im Feinvakuum getrocknet. Das Salz wird in 200 mL Diethylether aufgenommen und zwei Mal je 100 mL 2 M HCl extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

2.1.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift **V** zur Alkylierung von an Auxiliaren gebundenen Cyanessigsäuren mit LDA

1.0 Äquivalente des entsprechenden, ans chirale Auxiliar gebundenen, Cyanessigsäurederivats wird unter Schutzgas in absolutem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dazu werden langsam 1.1 Äquivalente LDA-Lösung (2.0 molar in THF) zugetropft und 30 min gerührt. Anschließend werden bei -78 °C 1.1 Äquivalente Aryl- bzw. Alkylhalogenid zugetropft und es wird innerhalb von 1 h aufgetaut und noch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung abgebrochen. Es wird drei Mal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird nach Bedarf durch Säulenchromatographie über feinem Kieselgel aufgereinigt oder im geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

2.1.8 0.02 M Natriumcitratpuffer; *pH* 3.3 in Wasser

Citronensäure-Monohydrat (2.10 g, 10.0 mmol) werden in 500 mL destilliertem Wasser gelöst und mit konz. Natronlauge am pH-Meter auf pH 3.3 eingestellt.

2.1.9 0.05 M Acetatpuffer; *pH* 5.4 in Ethanol/Wasser 1:1

Natriumacetat (1.03 g, 12.5 mmol) werden in 250 mL Ethanol/Wasser 1:1 gelöst und mit Eisessig am pH-Meter auf pH 5.4 eingestellt.

2.1.10 0.02 m Essigsäurelösung in Diisopropylether

Unter Schutzgas wird wasserfreie Essigsäure (60 mg, 1.0 mmol) in 50 mL absolutem Diisopropylether (Vorsicht! Peroxidbildung) gelöst.

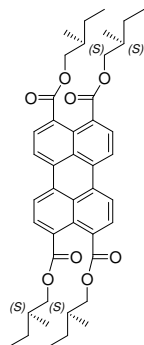
2.1.11 Aktivitätstest für (*R*)-Oxynitrilase⁸²

22 mL 0.05 M Acetatpuffer (*pH* 5.4, in Ethanol/Wasser 1:1) werden in einem 25 mL Meßkolben vorgelegt. Es wird mit 1 mL, dreifach unter N₂ destilliertem, Benzaldehyd unterschichtet und 1 mL der Enzymlösung wird zugegeben. Anschließend wird mit 1 mL HCN/Ethanol (1:1) bis zur Eichmarke aufgefüllt und mit sofortigem kräftigem Schütteln die Reaktion gestartet. Die Lösung wird sofort in ein 0.5 dm Polarimeterrohr gegeben und nach 5 min der Drehwinkel abgelesen.

Eine (*R*)-Oxynitrilaseeinheit (1 E) erzeugt bei diesen Bedingungen ein Nitrilgemisch mit einem Drehwinkel von $[\alpha]_D^{20} = 0.01^\circ$.

2.2 Synthese chiraler Perylenfarbstoffe für chiroptische Untersuchungen

2.2.1 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetra-(*S*)-2-methylbutylester **2**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*S*)-(+)-1-Brom-2-methylbutan (1.0 g, 6.6 mmol), (*S*)-(+)-2-Methylbutan-1-ol (1.0 g, 11 mmol), DBU (0.76 g, 5.0 mmol) und 10 mL Acetonitril werden 18 h auf 125 °C erhitzt. Nach Abkühlen werden 50 mL Methanol zugegeben, jedoch bleibt der erwartete Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird an einem Rotationsverdampfer entfernt und das Rohgemisch sofort durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben Vorlauf als intensiv grün fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 171 mg (48.0 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan) = 0.28

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 s, 2896 m, 2874 m, 1720 vs, 1703 s, 1587 m, 1514 w, 1475 m, 1410 w, 1384 w, 1368 w, 1343 w, 1308 w, 1297 w, 1267 s, 1186 m, 1167 s, 1136 m, 1098 m, 1005 m, 982 w, 940 m, 900 w, 843 w, 804 w, 791 w, 784 w, 770 w, 747 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ = 0.98 (t, 3J = 7.48 Hz, 12 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.04 (d, 3J = 6.76 Hz, 12 H, CH-CH_3), 1.26 – 1.33 (m, 4 H, CH_2), 1.53 – 1.60 (m, 4 H, CH_2), 1.88 – 1.94 (m, 4 H, CH), 4.13 (dd, 3J = 6.96 Hz, 3J = 10.60 Hz, 4 H, N- CH_2), 4.24 (dd, 3J = 6.96 Hz, 3J = 10.60 Hz, 4 H, N- CH_2), 7.98 (d, 3J = 7.96 Hz, CH_{arom}), 8.18 ppm (d, 3J = 7.96 Hz, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ = 11.3, 16.5, 26.2, 34.2, 70.0, 121.3, 128.8, 128.9, 130.2, 130.4, 132.9, 168.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 445 (30200), 480 nm (37800 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 490 (1.00), 523 \text{ nm} (0.71)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 488, E_{440} = 0.176 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 709 (46) [$M^+ + H$], 708 (100) [M^+], 638 (7), 552 (11), 551 (3) [$M^+ - 2 \times C_5H_{11} - CH_3$], 550 (8), 481 (9), 411 (14), 410 (9), 393 (22) [$M^+ + H - 2 \times C_5H_{11} - 2 \times C_5H_{11}O$], 365 (11), 71 (4), 57 (4), 55 (6), 44 (4), 43 (18) [C_3H_7], 41 (7).

HRMS (C₄₄H₅₂O₈): Ber. m/z : 708.3662

Gef. m/z : 708.3672

$\Delta = 1.5 \text{ mmu}$.

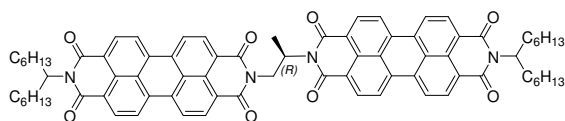
C₄₄H₅₂O₄ (708.9): Ber. C: 74.55, H: 7.39;

Gef. C: 75.15, H: 7.38.

2.2.2 10-(*R*)-Methyl-9,10-dihydro-2-(hexylheptyl)benzo[*de*]imidazo[2,1-*a*]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8(2H)-trion **4** und 2-{2-(2-(*R*)-Methylethyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **5**

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **3** (0.10 g, 0.17 mmol), (*R*)-(+)-1,2-Diaminopropan (0.26 g, 1.8 mmol) und Chinolin (10 mL) werden 2.5 h auf 180 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen und die Rohlösung zwei Mal mit Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und anschließend wird restliches Chinolin im Feinvakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 50:1 aufgereinigt. Zuerst erscheint **5** als intensiv orange-fluoreszierende Bande und anschließend **4** als intensiv orange-pink-fluoreszierende Bande.

2-{2-(2-(*R*)-Methylethyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **5**



Ausbeute: 2 mg (< 1%) roter Feststoff

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1) = 0.23

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 m, 2922 vs, 2853 s, 2360 w, 2341 w, 1738 w, 1726 w, 1710w, 1692 m, 1672 w, 1658 m, 1650 w, 1595 m, 1480 w, 1462 m, 1453 m, 1403 w, 1378 w, 1343 w, 1262 w, 1219 w, 1175 w, 1149 w, 1115 w, 1019 w, 862 w, 808 w, 772 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ = 0.80 – 0.89 (m, 12 H, CH_3), 1.20 – 1.36 (m, 32 H, CH_2), 1.54 – 1.59 (m, 3 H, CH_3), 1.87 – 1.95 (m, 4 H, CH_2), 2.21 – 2.30 (m, 4 H, CH_2), 4.21 – 4.31 (m, 2 H, CH_2), 5.15 – 5.20 (m, 2 H, CH), 5.24 – 5.27 (m, 1 H, CH-CH_3), 7.40 – 8.14 ppm (m, 16 H, CH_{arom}).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.25), 490 (0.66), 527 nm (1.00).

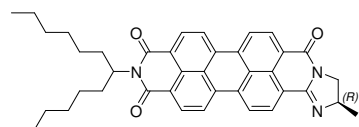
Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 nm (0.38).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , λ_{exc} = 488, E_{488} = 0.1252 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 1186 (1) [M^+ + H], 1185 (1) [M^+], 1002 (1), 573 (8), 572 (21) [$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_4$], 404 (5), 392 (13), 391 (49), 390 (100) [$\text{C}_{24}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ + 2 H], 345 (5), 129 (3), 83 (3), 69 (5), 57 (5), 55 (5).

HRMS (C₇₇H₇₆N₄O₈): Ber. m/z : 1184.5663
 Gef. m/z : 1184.3656
 Δ = -0.1 mmu.



10-(*R*)-Methyl-9,10-dihydro-2-(hexylheptyl)-benzo[de]imidazo[2,1-*a*]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8(2H)-trion **4**

Ausbeute: 9 mg (9.5 %) lila Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1) = 0.15

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062 w, 2954 s, 2923 vs, 2854 s, 2360 w, 2341 w, 1725 w, 1691 s, 1650 vs, 1618 s, 1593 vs, 1574 s, 1552 w, 1502 w, 1462 w, 1434 m, 1392 m, 1381 m, 1344 s, 1269 m, 1246 m, 1177 m, 1108 w, 969 w, 848 w, 808 m, 742 m, 718 w, 653 w cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 0.82 – 0.88 (m, 6 H, CH₃), 1.20 – 1.39 (m, 16 H, CH₂), 1.52 (d, ³ J = 6.88 Hz, 3 H, CH-CH₃), 1.87 – 1.95 (m, 2 H, CH₂), 2.21 – 2.30 (m, 2 H, CH₂), 3.68 – 3.71 (m, 1 H, N-CH₂), 4.26 – 4.30 (m, 1 H, N-CH₂), 4.53 – 4.59 (m, 1 H, CH), 5.15 – 5.20 (m, 1 H, CH), 7.39 – 7.41 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.53 – 7.56 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.70 – 7.73 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.80 – 7.82 (m, 1 H, CH_{arom}), 8.27 – 8.31 (m, 1 H, CH_{arom}), 8.91 – 8.92 ppm (m, 1 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ = 14.0, 14.1, 22.2, 22.6, 27.0, 27.1, 29.2, 29.3, 31.7, 31.8, 32.4, 50.8, 54.8, 61.5, 121.1, 126.6, 127.8, 128.3, 129.3, 129.4, 129.5, 136.1, 148.2, 150.3, 159.2, 163.0, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 469 (0.25), 500 (0.64), 537 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 550 (1.00), 594 (0.59), 646 sh nm (15).

Fluoreszenzquantenausbeute :

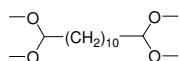
(CHCl₃, λ_{exc} = 497, E_{488} = 0.1432 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.97.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 612 (18) [$M^+ + H$], 611 (48) [M^+], 610 (17), 609 (38), 594 (6), 572 (4), 430 (33), 429 (62), 428 (52), 427 (100) [$M^+ - C_{13}H_{27}$], 415 (25), 414 (75) [$M^+ - C_{13}H_{27} - CH_3$], 390 (17), 376 (10), 55 (5).

HRMS (C₄₀H₄₁N₃O₃): Ber. m/z : 611.3148
Gef. m/z : 611.3141
 Δ = -0.1 mmu.

2.3 Synthese aliphatischer Dialdehyde und chiraler Perylenbismide als Ausgangsverbindungen für chirale bichromophore Perylenfarbstoffe

2.3.1 1,1,12,12-Tetramethoxydodecan^{26,104}



Durch eine Lösung von Cyclododecen (*cis/trans*-Gemisch, 16.6 g, 100 mmol) in 150 mL und 50 mL Dichlormethan wird 15 min bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ozon geleitet. Anschließend wird Dimethylsulfid (20 mL) zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur und Luftatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird zum Großteil am Rotationsverdampfer entfernt und es wird Wasser (50 mL) zugegeben. Es wird drei Mal mit Diethylether (100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt im Feinvakuum desilliert.

Ausbeute: 21.2 g (73.0 %) farblose Flüssigkeit

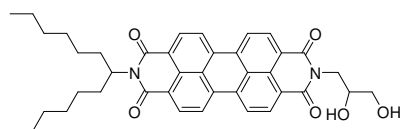
Siedepunkt: 119 – 124 $^{\circ}\text{C}$ bei $1.4 \cdot 10^{-1}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21 - 1.33$ (m, 16 H, CH_2), 1.55 – 1.62 (m, 4 H, CH_2), 3.29 (s, 12 H, O- CH_3), 4.34 ppm (t, $^3J = 5.78$ Hz, 2 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.0, 23.8, 24.5, 27.6, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 32.5, 52.5, 104.4, 104.5$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 290 (1) [M^+], 24 (4), 228 (6) [$M^+ - 2 \times \text{OCH}_3$], 227 (33), 226 (44), 213 (20), 196 (14), 195 (100) [$M^+ - 3 \times \text{OCH}_3$], 163 (14) [$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$], 136 (20), 133 (18), 121 (35), 111 (24), 109 (20), 107 (28), 75 (88) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$], 67 (22), 58 (29), 55 (37), 45 (39), 41 (65).

2.3.2 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(2,3-dihydroxypropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **6**



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **3** (0.40 g, 0.62 mmol), 3-Amino-1,2-propandiol (0.19 g, 2.5 mmol) und

Imidazol (10 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der dunkelrote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelb fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 280 mg (70.3 %) dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Ethanol 20:1) = 0.24

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3436 m, 2925 m, 2855 m, 1697 s, 1656 s, 1594 s, 1578 m, 1507 w, 1438 m, 1404 m, 1343 s, 1251 m, 1171 w, 1106 w, 1035 w, 854 w, 810 m, 747 m, 432 w cm⁻¹.

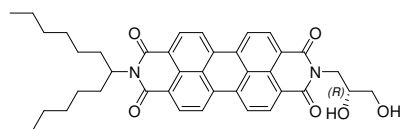
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, ³J = 7.23 Hz, 6 H, CH₃), 1.16 - 1.43 (m, 16 H, CH₂), 1.81 - 1.97 (m, 2 H, CH₂), 2.18 - 2.32 (m, 2 H, CH₂), 2.80 (s br., 1 H, OH), 3.16 (s br., 1 H, OH), 3.63 - 3.78 (m, 2 H, CH₂-OH), 4.10 - 4.23 (m, 1 H, CH-OH), 4.33 - 4.43 (m, 2H, N-CH₂), 5.21 (m, 1 H, α -CH), 8.45 - 8.69 ppm (m, 8 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.9, 70.7, 122.4, 123.3, 126.1, 126.3, 129.3, 131.8, 133.8, 135.1, 164.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 460 (0.23), 491 (0.56), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 nm (0.38).

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 647 (37), 646 (77) [M^+], 629 (25), 615 (31) [$M^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 573 (21) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$], 465 (78) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 464 (39), 446 (59), 433 (71) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CH}_3\text{O}$], 415 (21), 404 (86), 390 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$], 373 (30), 345 (21), 207 (16), 55 (17), 44 (22).

2.3.3 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **7**


N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **3** (1.27 g, 2.20 mmol), (*R*)-3-Amino-1,2-propandiol (0.80 g, 8.8 mmol) und Imidazol (25 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion

wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der dunkelrote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feinem Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelb fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 1.08 g (75.9 %) dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3 /Ethanol 10:1) = 0.24

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3436 m, 2925 m, 2855 m, 1697 s, 1656 s, 1594 s, 1578 m, 1507 w, 1438 m, 1404 m, 1343 s, 1251 m, 1171 w, 1106 w, 1035 w, 854 w, 810 m, 747 m, 432 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (t, 3J = 7.16 Hz, 6 H, CH_3), 1.16 - 1.43 (m, 16 H, CH_2), 1.81 - 1.97 (m, 2 H, CH_2), 2.18 - 2.32 (m, 2 H, CH_2), 2.80 (s br., 1 H, OH), 3.16 (s br., 1 H, OH), 3.63 - 3.78 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.10 - 4.23 (m, 1 H, CH-OH), 4.33 - 4.43 (m, 2H, N- CH_2), 5.21 (m, 1 H, CH), 8.45 - 8.69 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.9, 70.7, 122.4, 123.3, 126.1, 126.3, 129.3, 131.8, 133.8, 135.1, 164.5 ppm.

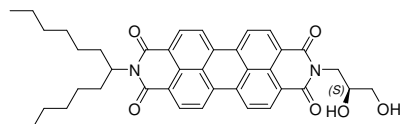
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.23), 491 (0.56), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 nm (0.38).

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 647 (37), 646 (77) [M^+], 629 (25), 615 (31) [$M^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 573 (21) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$], 465 (78) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 464 (39), 446 (59), 433 (71) [$M^+ -$

$C_{13}H_{26} - CH_3O$], 415 (21), 404 (86), 390 (100) [$M^+ - C_{13}H_{26} - C_3H_6O_2$], 373 (30), 345 (21), 207 (16), 55 (17), 44 (22).

2.3.4 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **8**



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **3** (0.20 g, 0.35 mmol), (*S*)-3-Amino-1,2-propandiol (0.11 g, 1.4 mmol) und Imidazol (5 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion

wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der dunkelrote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittelmisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelb fluoreszierenden Vorlauf als intensiv orange Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 171 mg (75.9 %) dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, $CHCl_3$ /Ethanol 10:1) = 0.24

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3436 m, 2925 m, 2855 m, 1697 s, 1656 s, 1594 s, 1578 m, 1507 w, 1438 m, 1404 m, 1343 s, 1251 m, 1171 w, 1106 w, 1035 w, 854 w, 810 m, 747 m, 432 w cm^{-1} .

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.83 (t, 3J = 7.18 Hz, 6 H, CH_3), 1.16 - 1.43 (m, 16 H, CH_2), 1.81 - 1.97 (m, 2 H, CH_2), 2.18 - 2.32 (m, 2 H, CH_2), 2.80 (s br., 1 H, OH), 3.16 (s br., 1 H, OH), 3.63 - 3.78 (m, 2 H, CH_2 -OH), 4.10 - 4.23 (m, 1 H, CH -OH), 4.33 - 4.43 (m, 2H, N- CH_2), 5.21 (m, 1 H, CH), 8.45 - 8.69 ppm(m, 8 H, $CH_{arom.}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 42.9, 54.9, 63.9, 70.7, 122.4, 123.3, 126.1, 126.3, 129.3, 131.8, 133.8, 135.1, 164.5 ppm.

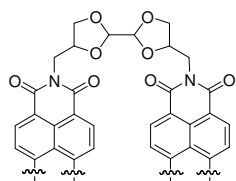
UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.23), 491 (0.56), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 nm (0.38).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 647 (37), 646 (77) [M^+], 629 (25), 615 (31) [$M^+ - \text{CH}_3\text{O}$], 573 (21) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$], 465 (78) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 464 (39), 446 (59), 433 (71) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CH}_3\text{O}$], 415 (21), 404 (86), 390 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$], 373 (30), 345 (21), 207 (16), 55 (17), 44 (22).

2.4 Chirale bichromophore Perylenfarbstoffe durch Acetalbildung

2.4.1 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]}-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl} anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*] diisochinolin - 1,3,8,10-tetraon **9**

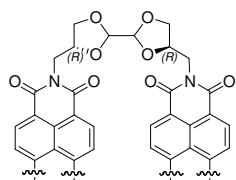


N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(2,3-dihydroxypropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **6** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit Glyoxal (8 mg, 75 μmol , 50 % Lösung in Wasser), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Es wird 16 h

bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem kein Umsatz (DC-Kontrolle) feststellbar war wurde nochmal Glyoxal (8 mg, 75 μmol) zugegeben und 48 h gerührt. Das Na₂SO₄ wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: Kein Umsatz zu **9** feststellbar.

2.4.2 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*R*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]}-[1,3]dioxolan-(4*R*)-yl-methyl} anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*] diisochinolin - 1,3,8,10-tetraon **10**

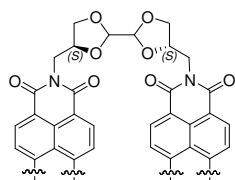


N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **7** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit

Glyoxal (8 mg, 75 μmol , 50 % Lösung in Wasser), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Es wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem kein Umsatz (DC-Kontrolle) feststellbar war wurde nochmal Glyoxal (8 mg, 75 μmol) zugegeben und 48 h gerührt. Das Na_2SO_4 wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: Kein Umsatz zu **10** feststellbar.

2.4.3 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*S*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]}-[1,3]dioxolan-(4*S*)-yl-methyl} anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*] diisochinolin - 1,3,8,10-tetraon **11**

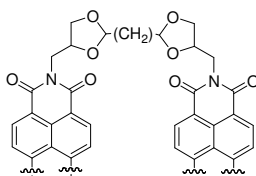


N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **8** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit Glyoxal (8 mg, 75 μmol , 50 % Lösung in Wasser), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Es wird 16 h

bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem kein Umsatz (DC-Kontrolle) feststellbar war wurde nochmal Glyoxal (8 mg, 75 μmol) zugegeben und 48 h gerührt. Das Na_2SO_4 wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: Kein Umsatz zu **11** feststellbar.

2.4.4 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]methyl}-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl} anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **12**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **6** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (12 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Es wird 16

h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na_2SO_4 wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid (basisch) mit dem Laufmittelgemisch Chlo-

roform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem rot fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 22 mg (22 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3 /Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 m, 2856 m, 1695 s, 1652 vs, 1593 s, 1578 m, 1506 w, 1435 m, 1404 m, 1338 s, 1250 m, 1173 w, 1125 w, 1106 w, 851 w, 809 m, 746 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 – 0.86 (m, 12 H, CH_3), 1.26 – 1.37 (m, 32 H, CH_2), 1.87 – 1. (m, 4 H, CH_2), 2.22 – 2.31 (m, 4 H, CH_2), 3.81 – 4.79 (m, 12 H CH und CH_2), 5.19 (m, 2 H, α -CH), 5.48 (m, 2 H, CH-O), 8.07 - 8.60 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 14.3, 22.6, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.7, 32.0, 32.3, 32.6, 33.9, 54.8, 55.0, 122.4, 123.2, 130.3, 133.0, 134.2, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460 (35000), 490 (94000), 527 nm (146000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 535 (1.00), 575 nm (0.40).

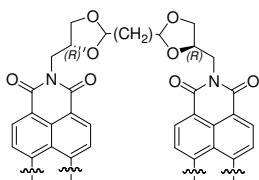
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 488$, $E_{488} = 0.2940 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 1328 (2) [M^+], 1146 (4) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 700 (8), 672 (10) [$M^+ - \text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$], 658 (27), 657 (44) [$M^+ - \text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$], 612 (18) [$M^+ - \text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_7$], 449 (19), 448 (28), 447 (19), 446 (15), 433 (23), 432 (27), 431 (59) [$M^+ - \text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_8$], 416 (19), 415 (51), 405 (18), 404 (48), 403 (24), 392 (23), 391 (72), 390 (100) [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8$], 373 (25), 345 (15), 55 (23).

HRMS (C₈₃H₈₄N₄O₁₂): Ber. m/z : 1328.6068
 Gef. m/z : 1328.6210
 $\Delta = -1.4$ mmu

2.4.5 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*R*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl)methyl}-[1,3]dioxolan-(4*R*)-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **13**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **7** (97.0 mg, 150 μ mol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (12 mg, 75 μ mol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Es wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na₂SO₄ wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid (basisch) mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem rot fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 13 mg (13 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃/Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2924$ m, 2856 m, 1695 s, 1652 vs, 1593 s, 1578 m, 1506 w, 1435 m, 1404 m, 1338 s, 1250 m, 1173 w, 1125 w, 1106 w, 851 w, 809 m, 746 m cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.83 - 0.86$ (m, 12 H, CH₃), 1.26 – 1.37 (m, 32 H, CH₂), 1.87 – 1.95 (m, 4 H, CH₂), 2.22 – 2.31 (m, 4 H, CH₂), 3.81 – 4.79 (m, 12 H CH und CH₂), 5.19 (m, 2 H, α -CH), 5.48 (m, 2 H, CH-O), 8.07 - 8.60 ppm (m, 16 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.1, 14.3, 22.6, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.7, 32.0, 32.3, 32.6, 33.9, 54.8, 55.0, 122.4, 123.2, 130.3, 133.0, 134.2, 163.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 459 (34500), 490 (89800), 527 \text{ nm} (133000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 534 (1.00), 577 \text{ nm} (0.41)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, $\lambda_{\max} = 488, E_{488} = 0.3565 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

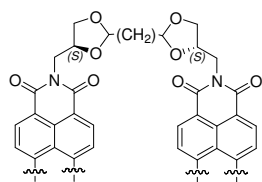
MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 1328 (6) [M^+], 1146 (4) [$M^+ - C_{13}H_{25}$], 700 (8), 672 (13) [$M^+ - C_{39}H_{40}N_2O_6$], 658 (23), 657 (40) [$M^+ - C_{40}H_{40}N_2O_6$], 612 (20) [$M^+ - C_{44}H_{48}N_2O_7$], 449 (17), 448 (24), 447 (19), 446 (15), 433 (24), 432 (27), 431 (56) [$M^+ - C_{43}H_{44}N_2O_8$], 416 (19), 415 (49), 405 (18), 404 (48), 403 (25), 392 (23), 391 (71), 390 (100) [$M^+ - 2 C_{13}H_{27} - C_{33}H_{22}N_2O_8$], 373 (22), 345 (16), 55 (19).

HRMS (C₈₃H₈₄N₄O₁₂): Ber. m/z : 1328.6068

Gef. m/z : 1328.6167

$\Delta = -0.9 \text{ mmu}$

2.4.6 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*S*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl)methyl}-[1,3]dioxolan-(4*S*)-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **14**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **8** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (12 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Es wird

16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na₂SO₄ wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid (basisch) mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem rot fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 11 mg (11 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3 /Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 m, 2856 m, 1695 s, 1652 vs, 1593 s, 1578 m, 1506 w, 1435 m, 1404 m, 1338 s, 1250 m, 1173 w, 1125 w, 1106 w, 851 w, 809 m, 746 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 – 0.86 (m, 12 H, CH_3), 1.26 – 1.37 (m, 32 H, CH_2), 1.87 – 1.95 (m, 4 H, CH_2), 2.22 – 2.31 (m, 4 H, CH_2), 3.81 – 4.79 (m, 12 H CH und CH_2), 5.19 (m, 2 H, α -CH), 5.48 (m, 2 H, CH-O), 8.07 – 8.60 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 14.3, 22.6, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.7, 32.0, 32.3, 32.6, 33.9, 54.8, 55.0, 122.4, 123.2, 130.3, 133.0, 134.2, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459 (39700), 490 (100000), 527 nm (150000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 nm (0.41).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 488$, $E_{488} = 0.2053 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

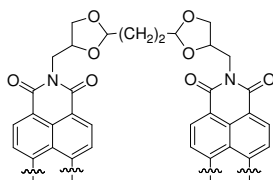
MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 1328 (4) [M^+], 1146 (4) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 700 (8), 672 (14) [$M^+ - \text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$], 658 (25), 657 (41) [$M^+ - \text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$], 612 (21) [$M^+ - \text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_7$], 449 (17), 448 (24), 447 (19), 446 (15), 433 (23), 432 (29), 431 (58) [$M^+ - \text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_8$], 416 (20), 415 (49), 405 (18), 404 (48), 403 (23), 392 (25), 391 (74), 390 (100) [$M^+ - 2 \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8$], 373 (28), 345 (16), 55 (12).

HRMS ($\text{C}_{83}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_{12}$): Ber. m/z : 1328.6068

Gef. m/z : 1328.6132

$\Delta = -0.4 \text{ mmu}$

2.4.7 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **15**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **6** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit 1,1,4,4-Tetramethoxybutan (13 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Es wird

16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na_2SO_4 wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 36 mg (36 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3 /Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 m, 2924 m, 2856 m, 1696 s, 1652 vs, 1593 s, 1577 m, 1507 w, 1483 w, 1434 w, 1404 m, 1374 w, 1340 s, 1249 m, 1220 w, 1195 w, 1173 w, 1129 w, 1105 w, 1067 w, 1033 w, 963 w, 952 w, 852 w, 809 m, 746 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.89 (m, 12 H, CH_3), 1.19 – 1.42 (m, 32 H, CH_2), 1.79 – 2.09 (m, 10 H, CH_2), 2.21 – 2.28 (m, 4 H, CH_2), 3.75 – 5.34 (m, 14 H, N- CH_2 , O- CH_2 , O-CH und α -CH), 7.45 – 8.67 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.6, 22.8, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.8, 32.6, 33.9, 54.9, 121.7, 122.9, 123.1, 123.4, 130.0, 131.0, 133.0, 134.1, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459 (36100), 490 (96300), 527 nm (146000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 576 nm (0.41).

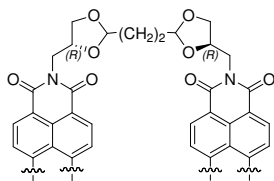
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{max} = 488, E₄₈₈ = 0.2636 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (CI⁺/35 eV): *m/z* (%) = 1343 (55) [M⁺], 838 (14), 715 (100) [M⁺ - C₄₀H₄₀N₂O₅], 629 (53) [M⁺ - C₄₄H₄₆N₂O₇], 573 (13) [M⁺ - C₄₇H₅₁N₂O₈], 391 (1).

HRMS (C₈₄H₈₆N₄O₁₂): Ber. *m/z* : 1342.6242
 Gef. *m/z* : 1342.6252
 Δ = -0.8 mmu.

2.4.8 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*R*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}-[1,3]dioxolan-(4*R*)-ylmethyl} anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **16**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **7** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit 1,1,4,4-Tetramethoxybutan (13 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Es wird

16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na₂SO₄ wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 35 mg (35 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃/Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 m, 2924 m, 2856 m, 1696 s, 1652 vs, 1593 s, 1577 m, 1507 w, 1483 w, 1434 w, 1404 m, 1374 w, 1340 s, 1249 m, 1220 w, 1195 w, 1173 w, 1129 w, 1105 w, 1067 w, 1033 w, 963 w, 952 w, 852 w, 809 m, 746 m cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80 - 0.89$ (m, 12 H, CH_3), $1.18 - 1.44$ (m, 32 H, CH_2), $1.81 - 2.10$ (m, 10 H, CH_2), $2.20 - 2.28$ (m, 4 H, CH_2), $3.74 - 5.38$ (m, 14 H, N- CH_2 , O- CH_2 , O-CH und α -CH), $7.45 - 8.67$ ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.6, 22.8, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.8, 32.6, 33.9, 54.9, 121.7, 122.9, 123.1, 123.4, 130.0, 131.0, 133.0, 134.1, 163.6$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 460 (35200), 490 (93300), 527 \text{ nm} (139000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 533 (1.00), 576 \text{ nm} (0.41)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 488$, $E_{488} = 0.2765 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

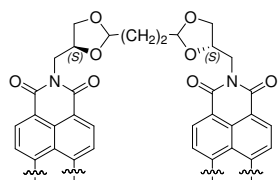
MS ($\text{CI}^+/35 \text{ eV}$): m/z (%) = 1343 (93) [M^+], 891 (32), 715 (100) [$M^+ - \text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$], 629 (60) [$M^+ - \text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_7$], 573 (24) [$M^+ - \text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_8$], 391 (1).

HRMS ($\text{C}_{84}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_{12}$): Ber. m/z : 1342.6242

Gef. m/z : 1342.6272

$\Delta = 0.2 \text{ mmu}$.

2.4.9 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4S)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}-[1,3]dioxolan-(4S)-ylmethyl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **17**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisimid **8** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit 1,1,4,4-Tetramethoxybutan (13 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Es wird

16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na_2SO_4 wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 4 mg (4 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3 /Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 m, 2924 m, 2856 m, 1696 s, 1652 vs, 1593 s, 1577 m, 1507 w, 1483 w, 1434 w, 1404 m, 1374 w, 1340 s, 1249 m, 1220 w, 1195 w, 1173 w, 1129 w, 1105 w, 1067 w, 1033 w, 963 w, 952 w, 852 w, 809 m, 746 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.89 (m, 12 H, CH_3), 1.19 – 1.42 (m, 32 H, CH_2), 1.79 – 2.10 (m, 10 H, CH_2), 2.21 – 2.29 (m, 4 H, CH_2), 3.64 – 5.34 (m, 14 H, N- CH_2 , O- CH_2 , O-CH und α -CH), 7.43 – 8.68 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.6, 22.8, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.8, 32.6, 33.9, 54.9, 121.7, 122.9, 123.1, 123.4, 130.0, 131.0, 133.0, 134.1, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460 (35200), 490 (93300), 527 nm (139000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 nm (0.43).

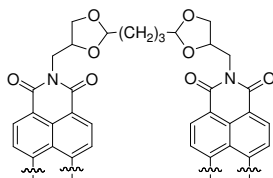
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 488$, $E_{488} = 0.2453 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS ($\text{CI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%) = 1343 (95) [M^+], 838 (17), 715 (100) [$M^+ - \text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$], 629 (75) [$M^+ - \text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_7$], 573 (16) [$M^+ - \text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_8$], 391 (2).

HRMS ($\text{C}_{84}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_{12}$):
 Ber. m/z : 1342.6242
 Gef. m/z : 1342.6264
 $\Delta = -0.5 \text{ mmu}$.

2.4.10 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]propyl}-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **18**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **6** (97.0 mg, 150 μmol) und werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit Pentandial (15 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Es wird

16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na_2SO_4 wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 39 mg (38 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3 /Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 m, 2924 m, 2856 m, 1696 s, 1652 vs, 1593 s, 1578 m, 1507 w, 1456 w, 1436 m, 1404 m, 1374 w, 1339 s, 1250 m, 1174 w, 1127 w, 1106 w, 1061 w, 963 w, 851 w, 809 m, 746 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 – 0.89 (m, 12 H, CH_3), 1.23 – 1.41 (m, 32 H, CH_2), 1.62 – 1.89 (m, 6 H, CH_2), 1.91 – 1.97 (m, 4 H, CH_2), 2.26 – 2.28 (m, 4 H, CH_2), 3.70 – 5.08 (m, 12 H, CH und CH_2), 5.15 – 5.24 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.51 – 8.67 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.6, 22.8, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.8, 32.6, 33.9, 54.9, 121.7, 122.9, 123.1, 123.4, 130.0, 131.0, 133.0, 134.1, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460 (35100), 490 (91200), 527 nm (129000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 533 (1.00), 577 nm (0.43).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{max} = 488, E₄₈₈ = 0.2684 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

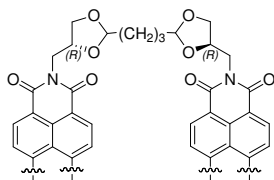
MS (DEI+/70 eV): *m/z* (%) = 1356 (1) [M⁺], 1174 (1) [M⁺ - C₁₃H₂₅], 742 (1), 728 (11), 613 (28), 612 (53) [M⁺ - C₄₆H₅₀N₂O₇], 446 (22), 433 (22), 432 (44), 431 (94), 430 (100) [M⁺ - C₁₃H₂₅ - C₄₆H₅₀N₂O₇], 429 (24), 416 (28), 415 (79), 404 (48), 391 (52), 390 (72) [M⁺ - 2 C₁₃H₂₇ - C₃₅H₂₆N₂O₈], 182 (6), 97 (9), 83 (18), 69 (30), 55 (40).

HRMS (C₈₅H₈₈N₄O₁₂): Ber. *m/z* : 1356.6399

Gef. *m/z* : 1356.6457

Δ = 0.5 mmu

2.4.11 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*R*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]propyl}-[1,3]dioxolan-(4*R*)-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **19**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **7** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit Pentandial (15 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Es wird

16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na₂SO₄ wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 34 mg (33 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃/Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 m, 2924 m, 2856 m, 1696 s, 1652 vs, 1593 s, 1578 m, 1507 w, 1456 w, 1436 m, 1404 m, 1374 w, 1339 s, 1250 m, 1174 w, 1127 w, 1106 w, 1061 w, 963 w, 851 w, 809 m, 746 m cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 – 0.89 (m, 12 H, CH₃), 1.24 – 1.45 (m, 32 H, CH₂), 1.65 – 1.89 (m, 6 H, CH₂), 1.89 – 1.90 (m, 4 H, CH₂), 2.26 – 2.28 (m, 4 H, CH₂), 3.78 – 5.04 (m, 12 H, CH und CH₂), 5.16 – 5.24 (m, 2 H, α -CH), 7.56 – 8.62 ppm (m, 16 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 22.8, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.8, 32.6, 33.9, 54.9, 121.7, 122.9, 123.1, 123.4, 130.0, 131.0, 133.0, 134.1, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 460 (35500), 490 (91400), 527 nm (126000 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 nm (0.43).

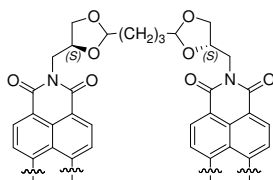
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{\max} = 488, E_{488} = 0.2057 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 1356 (1) [M^+], 1173 (1) [M^+ – C₁₃H₂₅], 772 (1), 730 (1), 729 (4), 728 (8), 727 (1), 613 (26), 612 (52) [M^+ – C₄₆H₅₀N₂O₇], 433 (19), 432 (44), 431 (84), 430 (100) [M^+ – C₁₃H₂₅ – C₄₆H₅₀N₂O₇], 429 (21), 416 (24), 415 (77), 413 (20), 404 (38), 391 (37), 390 (60) [M^+ – 2 C₁₃H₂₇ – C₃₅H₂₆N₂O₈], 182 (4), 97 (9), 83 (14), 69 (25), 55 (35).

HRMS (C₈₅H₈₈N₄O₁₂):
 Ber. m/z : 1356.6399
 Gef. m/z : 1356.6459
 Δ = 0.6 mmu.

2.4.12 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*S*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]propyl}-[1,3]dioxolan-(4*S*)-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **20**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-2,3-dihydroxypropyl]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **8** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit Pentandial (15 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Es wird

16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na_2SO_4 wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 28 mg (28 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3 /Ethanol 60:1) = 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 m, 2924 m, 2856 m, 1696 s, 1652 vs, 1593 s, 1578 m, 1507 w, 1456 w, 1436 m, 1404 m, 1374 w, 1339 s, 1250 m, 1174 w, 1127 w, 1106 w, 1061 w, 963 w, 851 w, 809 m, 746 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 – 0.92 (m, 12 H, CH_3), 1.25 – 1.42 (m, 32 H, CH_2), 1.61 – 1.91 (m, 6 H, CH_2), 1.89 – 1.96 (m, 4 H, CH_2), 2.21 – 2.28 (m, 4 H, CH_2), 3.85 – 5.11 (m, 12 H, CH und CH_2), 5.14 – 5.25 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.59 – 8.66 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.6, 22.8, 27.1, 27.2, 29.3, 29.8, 31.8, 32.6, 33.9, 54.9, 121.7, 122.9, 123.1, 123.4, 130.0, 131.0, 133.0, 134.1, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460 (34200), 490 (88800), 527 nm (123000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 nm (0.43).

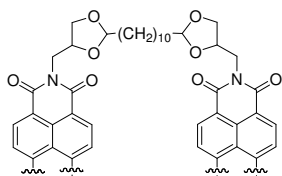
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{max} = 488, E₄₈₈ = 0.3899 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 1356 (1) [M⁺], 1173 (1) [M⁺ - C₁₃H₂₅], 772 (1), 730 (1), 729 (4), 728 (8), 727 (1), 613 (26), 612 (52) [M⁺ - C₄₆H₅₀N₂O₇], 433 (19), 432 (44), 431 (84), 430 (100) [M⁺ - C₁₃H₂₅ - C₄₆H₅₀N₂O₇], 429 (21), 416 (24), 415 (77), 413 (20), 404 (38), 391 (37), 390 (60) [M⁺ - 2 C₁₃H₂₇ - C₃₅H₂₆N₂O₈], 182 (4), 97 (9), 83 (14), 69 (25), 55 (35).

HRMS (C₈₅H₈₈N₄O₁₂): Ber. *m/z* : 1356.6399
 Gef. *m/z* : 1356.6455
 Δ = 0.5 mmu.

2.4.13 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]decyl)-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **21**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **6** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit 1,1,12,12-Tetramethoxydodecan (22 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Es wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na₂SO₄ wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 77 mg (71 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃/Ethanol 60:1) = 0.33

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 m, 2854 m, 1696 s, 1653 vs, 1593 s, 1578 m, 1507 w, 1457 w, 1436 m, 1404 m, 1375 w, 1339 s, 1250 m, 1219 w, 1174 w, 1125 w, 1106 w, 1056 w, 1038 w, 984 w, 961 w, 851 w, 808 m, 796 w, 745 m, 724 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.90 (m, 12 H, CH_3), 1.19-1.58 (m, 48 H, CH_2), 1.68 – 1.80 (m, 4 H, CH_2), 1.80 – 1.97 (m, 4 H, CH_2), 2.21 – 2.38 (m, 4 H, CH_2), 3.72 – 4.97 (m, 8 H, N- CH_2 und O- CH_2), 4.51 – 5.37 (m, 6 H, O-CH und α -CH), 7.95 -8.69 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.3, 14.4, 22.8, 22.9, 24.5, 24.8, 27.1, 27.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.1, 30.2, 30.3, 30.4, 31.9, 32.0, 32.2, 32.6, 32.7, 33.9, 34.7, 34.8, 55.1, 68.7, 73.2, 106.1, 122.4, 122.5, 122.9, 123.0, 126.0, 129.5, 130.9, 131.0, 131.1, 134.0, 134.1, 134.3, 163.2, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (33400), 492 (81600), 527 nm (106000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 577 nm (0.45).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 488$, $E_{488} = 0.2970 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

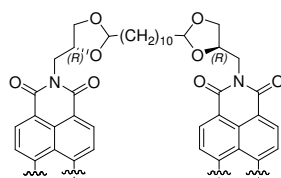
MS ($\text{CI}^+/35 \text{ eV}$): m/z (%) = 1456 (58) [M^+], 955 (24), 937 (29), 827 (74) [$M^+ - \text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$], 629 (100) [$M^+ - \text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_7$].

HRMS ($\text{C}_{92}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_{12}$): Ber. m/z : 1454.7494

Gef. m/z : 1454.7581

$\Delta = -1.5 \text{ mmu}$.

2.4.14 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*R*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10*d'e'f'*])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]decyl}-[1,3]dioxolan-(4*R*)-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*])diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **22**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **7** (97.0 mg, 150 μmol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst

und mit 1,1,12,12-Tetramethoxydodecan (22 mg, 75 μmol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na_2SO_4 versetzt. Es wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na_2SO_4 wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 44 mg (40 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl_3 /Ethanol 60:1) = 0.34

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 m, 2854 m, 1696 s, 1653 vs, 1593 s, 1578 m, 1507 w, 1457 w, 1436 m, 1404 m, 1375 w, 1339 s, 1250 m, 1219 w, 1174 w, 1125 w, 1106 w, 1056 w, 1038 w, 984 w, 961 w, 851 w, 808 m, 796 w, 745 m, 724 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.90 (m, 12 H, CH_3), 1.19-1.58 (m, 48 H, CH_2), 1.68 – 1.80 (m, 4 H, CH_2), 1.80 – 1.97 (m, 4 H, CH_2), 2.21 – 2.38 (m, 4 H, CH_2), 3.72 – 4.97 (m, 8 H, N- CH_2 und O- CH_2), 4.51 – 5.37 (m, 6 H, O-CH und α -CH), 7.95 -8.69 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.3, 14.4, 22.8, 22.9, 24.5, 24.8, 27.1, 27.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.1, 30.2, 30.3, 30.4, 31.9, 32.0, 32.2, 32.6, 32.7, 33.9, 34.7, 34.8, 55.1, 68.7, 73.2, 106.1, 122.4, 122.5, 122.9, 123.0, 126.0, 129.5, 130.9, 131.0, 131.1, 134.0, 134.1, 134.3, 163.2, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (35400), 491 (80400), 527 nm (104000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 576 nm (0.45).

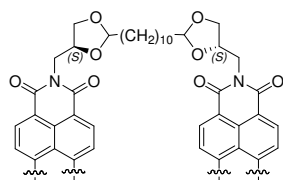
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , λ_{max} = 488, E_{488} = 0.3238 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS ($\text{CI}^+/35 \text{ eV}$): m/z (%) = 1456 (54) [M^+], 955 (24), 937 (31), 827 (76) [$M^+ - \text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$], 629 (100) [$M^+ - \text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_7$].

HRMS (C₉₂H₁₀₂N₄O₁₂): Ber. m/z : 1454.7494
 Gef. m/z : 1454.7554
 $\Delta = -2.0$ mmu.

2.4.15 2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4*S*)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]decyl}-[1,3]dioxolan-(4*S*)-ylmethyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **23**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **8** (97.0 mg, 150 μ mol) werden in Chloroform (4 mL) gelöst und mit 1,1,12,12-Tetramethoxydodecan (22 mg, 75 μ mol), einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Es

wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Na₂SO₄ wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie über Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 60:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 71 mg (65 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, CHCl₃/Ethanol 60:1) = 0.33

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 m, 2854 m, 1696 s, 1653 vs, 1593 s, 1578 m, 1507 w, 1457 w, 1436 m, 1404 m, 1375 w, 1339 s, 1250 m, 1219 w, 1174 w, 1125 w, 1106 w, 1056 w, 1038 w, 984 w, 961 w, 851 w, 808 m, 796 w, 745 m, 724 w cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.79 – 0.90 (m, 12 H, CH₃), 1.19-1.58 (m, 48 H, CH₂), 1.68 – 1.80 (m, 4 H, CH₂), 1.80 – 1.97 (m, 4 H, CH₂), 2.21 – 2.38 (m, 4 H, CH₂), 3.72 – 4.97 (m, 8 H, N-CH₂ und O-CH₂), 4.51 – 5.37 (m, 6 H, O-CH und α -CH), 7.95 -8.69 ppm (m, 16 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.3, 14.4, 22.8, 22.9, 24.5, 24.8, 27.1, 27.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.1, 30.2, 30.3, 30.4, 31.9, 32.0, 32.2, 32.6, 32.7, 33.9, 34.7,

34.8, 55.1, 68.7, 73.2, 106.1, 122.4, 122.5, 122.9, 123.0, 126.0, 129.5, 130.9, 131.0, 131.1, 134.0, 134.1, 134.3, 163.2, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 460 (33500), 491 (83000), 527 \text{ nm} (112000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 533 (1.00), 579 \text{ nm} (0.43)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, $\lambda_{\max} = 488, E_{488} = 0.2768 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (Cl⁺/35 eV): m/z (%) = 1456 (44) [M^+], 955 (13), 937 (19), 827 (75) [$M^+ - C_{40}H_{40}N_2O_5$], 629 (100) [$M^+ - C_{52}H_{62}N_2O_7$].

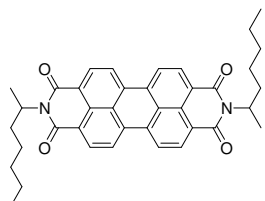
HRMS (C₉₂H₁₀₂N₄O₁₂): Ber. m/z : 1454.7494

Gef. m/z : 1454.7516

$\Delta = -1.9 \text{ mmu}$.

2.5 Synthese von symmetrisch- und unsymmetrisch-substituierten chiralen Perylenbisimiden

2.5.1 *N,N'*-Bis-(methylhexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **25**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminoheptan (231 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 80:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 237 mg (80.9 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.14

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3093 vw, 2952 w, 2926 w, 2857 w, 1929 vw, 1694 s, 1647 vs, 1592 s, 1575 m, 1506 w, 1482 vw, 1455 w, 1435 w, 1403 m, 1374 w, 1352 m, 1338 vs, 1213 w, 1179 m, 1142 w, 1124 w, 1099 m, 1040 w, 977 w, 953 w, 889 vw, 861 w, 850 w, 807 s, 796 m, 757 vw, 743 vs, 727 w, 662 vw, 625 m, 607 w, 590 w, 560 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (t, 3J = 7.1 Hz, 6 H, CH_3), 1.25 – 1.40 (m, 12 H, CH_2), 1.62 (d, 3J = 6.9 Hz, 6 H, CH_3), 1.91 – 1.97 (m, 2 H, CH_2), 2.18 – 2.24 (m, 2 H, CH_2), 5.26 – 5.32 (m, 2 H, CH), 8.50 – 8.61 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.1, 18.2, 18.3, 22.5, 22.6, 26.7, 26.8, 31.6, 31.7, 33.5, 50.0, 122.9, 123.6, 126.2, 126.3, 129.3, 129.4, 131.2, 134.3, 163.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.24), 490 (0.65), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 nm (0.39).

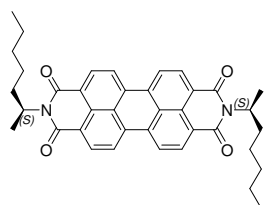
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{max} = 488, E₄₈₈ = 0.2015 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 587 (29) [M⁺ + H], 586 (71) [M⁺], 569 (11), 490 (8), 489 (25), 488 (34), 417 (8), 392 (12), 391 (47) [C₂₄H₁₁O₄N₂], 390 (100) [M⁺ + 2 H - 2 x C₇H₁₅], 373 (18) [C₂₉H₉O], 320 (5), 275 (3), 178 (3), 91 (2), 55 (5), 44 (4).

C ₃₈ H ₃₈ N ₂ O ₄ (586.7):	Ber. C: 77.79,	H: 6.53,	N: 4.77;
	Gef. C: 77.73,	H: 6.40,	N: 4.71.

2.5.2 *N,N'*-Bis-[(*S*)-1-methylhexyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **27**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (392 mg, 1.00 mmol), (*S*)-(+)-2-Aminoheptan (461 mg, 4.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 80:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 465 mg (79.2 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

*R*_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.17

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3093 vw, 2952 w, 2926 w, 2857 w, 1929 vw, 1694 s, 1647 vs, 1592 s, 1575 m, 1506 w, 1482 vw, 1455 w, 1435 w, 1403 m, 1374 w, 1352 m, 1338 vs, 1213 w, 1179 m, 1142 w, 1124 w, 1099 m, 1040 w, 977 w, 953 w, 889 vw, 861 w, 850 w, 807 s, 796 m, 757 vw, 743 vs, 727 w, 662 vw, 625 m, 607 w, 590 w, 560 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, ³J = 7.08 Hz, 6 H, CH₃), 1.23 – 1.38 (m, 12 H, CH₂), 1.61 (d, ³J = 7.05 Hz, 6H, CH₃), 1.89 – 1.95 (m, 2 H, CH₂), 2.17 – 2.23 (m, 2 H, CH₂), 5.25 – 5.31 (m, 2 H, CH), 8.54 – 8.63 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 18.3, 22.5, 26.8, 31.7, 33.5, 50.0, 122.9, 126.2, 129.3, 131.2, 134.3, 163.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 460 (0.24), 490 (0.65), 527 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536 (1.00), 579 \text{ nm} (0.39)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{max}} = 488$, $E_{488} = 0.2360 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%) = 587 (22) [$M^+ + \text{H}$], 586 (54) [M^+], 569 (9), 490 (7), 489 (19), 488 (25), 452 (27), 392 (12), 391 (43) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (100) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_7\text{H}_{15}$], 373 (20) [$\text{C}_{29}\text{H}_9\text{O}$], 320 (9), 275 (5), 178 (3), 83 (4), 55 (10), 44 (20).

HRMS ($\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 586.2832

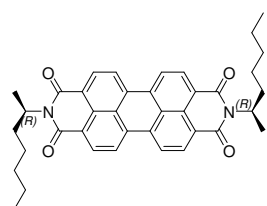
Gef. m/z : 586.2844

$\Delta = 1.8 \text{ mmu}$.

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (586.7): Ber. C: 77.79, H: 6.53, N: 4.77;

Gef. C: 77.55, H: 6.54, N: 4.68.

2.5.3 *N,N'*-Bis-[(*R*)-1-methylhexyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **26**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*R*)-(+)-2-Aminoheptan (231 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 80:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 221 mg (77.7 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.17

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3093 vw, 2952 w, 2926 w, 2857 w, 1929 vw, 1694 s, 1647 vs, 1592 s, 1575 m, 1506 w, 1482 vw, 1455 w, 1435 w, 1403 m, 1374 w, 1352 m, 1338 vs, 1213 w, 1179 m, 1142 w, 1124 w, 1099 m, 1040 w, 977 w, 953 w, 889 vw, 861 w, 850 w, 807 s, 796 m, 757 vw, 743 vs, 727 w, 662 vw, 625 m, 607 w, 590 w, 560 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (t, 3J = 7.09 Hz, 6 H, CH_3), 1.25 – 1.40 (m, 12 H, CH_2), 1.63 (d, 3J = 6.93 Hz, 6H, CH_3), 1.91 – 1.97 (m, 2 H, CH_2), 2.17 – 2.23 (m, 2 H, CH_2), 5.25 – 5.31 (m, 2 H, CH), 8.43 (d, 3J = 7.93 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.56 ppm (d, 3J = 7.78 Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 18.3, 22.6, 26.8, 31.7, 33.5, 50.0, 122.8, 123.6, 126.1, 129.3, 131.1, 134.2, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.24), 490 (0.65), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 nm (0.39).

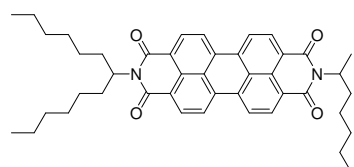
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , λ_{max} = 488, E_{488} = 0.2321 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 587 (29) [M^+ + H], 586 (62) [M^+], 569 (11), 490 (7), 489 (21), 488 (32), 392 (11), 391 (42) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (100) [M^+ + 2 H – 2 x C_7H_{15}], 373 (18) [$\text{C}_{29}\text{H}_9\text{O}$], 320 (5), 275 (3), 178 (2), 83 (3), 55 (2), 44 (6).

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (586.7): Ber. C: 77.79, H: 6.53, N: 4.77;
Gef. C: 77.40, H: 6.50, N: 4.65.

2.5.4 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(methylhexyl)perylene-3,4:9,10- tetracarbonsäurebisimid **28**



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **3** (100 mg, 0.17 mmol), 2-Aminoheptan (115 mg, 1.00 mmol) und Imidazol (5.0 g)

werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittel Chloroform aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 86 mg (75.5 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.38

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 m, 2920 m, 2853 m, 1916 vw, 1694 s, 1658 s, 1643 vs, 1592 s, 1577 m, 1506 vw, 1482 vw, 1458 w, 1432 w, 1404 m, 1373 vw, 1335 vs, 1209 w, 1188 w, 1174 m, 1123 w, 1091 w, 1032 vw, 957 w, 886 vw, 854 w, 845 m, 808 vs, 794 w, 745 vs, 725 w, 620 w, 607 w, 593 w, 564 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 – 0.86 (m, 9 H, CH_3), 1.19 – 1.39 (m, 22 H, CH_2), 1.61 (d, 3J = 6.92 Hz, 3 H, CH_3), 1.83 – 1.96 (m, 3 H, CH_2), 2.18 – 2.28 (m, 3 H, CH_2), 5.16 – 5.21 (m, 1 H, CH), 5.26 – 5.32 (m, 1 H, CH), 8.61 – 8.68 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.1, 18.3, 22.5, 22.6, 26.8, 26.9, 29.2, 31.6, 31.7, 32.6, 33.5, 50.0, 54.8, 123.0, 126.4, 126.5, 129.4, 129.5, 129.6, 131.1, 134.4, 163.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.24), 490 (0.66), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 nm (0.39).

Fluoreszenzquantenausbeute:

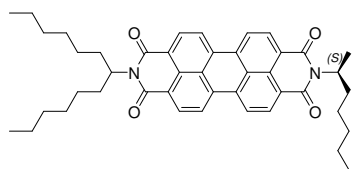
(CHCl_3 , λ_{max} = 488, E_{488} = 0.2926 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 672 (8) [M^+ + 2 H], 671 (37) [M^+ + H], 670 (62) [M^+], 653 (10), 572 (7) [M^+ + H – C_7H_{15}], 490 (14), 489 (30), 488 (50) [M^+ + H – $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 392 (17), 391 (53) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (100) [M^+ + 2 H – $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ – C_7H_{15}], 374 (9), 373 (17), 346 (9), 345 (8), 83 (9), 82 (9), 71 (8), 69 (16), 57 (3), 56 (4), 55 (11), 43 (72) [C_3H_7], 41 (13).

HRMS (C₄₄H₅₀N₂O₄): Ber. m/z : 670.3770
 Gef. m/z : 670.3771
 Δ = 0.6 mmu.

C₄₄H₅₀N₂O₄ (670.9): Ber. C: 78.77, H: 7.51, N: 4.18;
 Gef. C: 78.54, H: 7.54, N: 4.06.

2.5.5 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-1-methylhexyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **29**



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **3** (247 mg, 0.431 mmol), (*S*)-(+)-2-Aminoheptan (173 mg, 1.50 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Ab-

kühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittel Chloroform aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 258 mg (89.4 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.38

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 m, 2920 m, 2853 m, 1916 vw, 1694 s, 1658 s, 1643 vs, 1592 s, 1577 m, 1506 vw, 1482 vw, 1458 w, 1432 w, 1404 m, 1373 vw, 1335 vs, 1209 w, 1188 w, 1174 m, 1123 w, 1091 w, 1032 vw, 957 w, 886 vw, 854 w, 845 m, 808 vs, 794 w, 745 vs, 725 w, 620 w, 607 w, 593 w, 564 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 – 0.84 (m, 9 H, CH₃), 1.18 – 1.37 (m, 22 H, CH₂), 1.60 (d, ³*J* = 6.90 Hz, 3 H, CH₃), 1.81 – 1.95 (m, 3 H, CH₂), 2.16 – 2.27 (m, 3 H, CH₂), 5.15 – 5.20 (m, 1 H, CH), 5.25 – 5.35 (m, 1 H, CH), 8.53 – 8.67 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 14.1, 18.3, 22.5, 22.6, 26.8, 26.9, 29.2, 31.6, 31.7, 32.6, 33.5, 50.0, 54.8, 122.9, 123.7, 126.3, 126.4, 129.4, 129.5, 131.1, 131.3, 131.8, 134.4, 163.8$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 460 (0.23), 490 (0.66), 527 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536 (1.00), 579 \text{ nm} (0.39)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

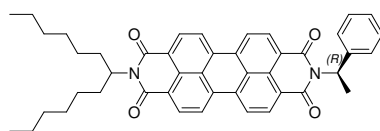
($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{max}} = 488, E_{488} = 0.3012 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 672 (8) [$M^+ + 2 \text{ H}$], 671 (31) [$M^+ + \text{ H}$], 670 (60) [M^+], 653 (11), 572 (8) [$M^+ + \text{ H} - \text{C}_7\text{H}_{15}$], 490 (14), 489 (30), 488 (44) [$M^+ + \text{ H} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 392 (10), 391 (48) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (100) [$M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_7\text{H}_{15}$], 374 (9), 373 (17), 346 (9), 345 (8), 83 (9), 82 (9), 71 (9), 69 (16), 57 (15), 56 (7), 55 (14), 43 (72) [C_3H_7], 41 (13).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 670.3771
 Gef. m/z : 670.3747
 $\Delta = -1.8$ mmu.

$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$ (670.9): Ber. C: 78.77, H: 7.51, N: 4.18;
 Gef. C: 78.66, H: 7.54, N: 4.11.

2.5.6 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-1-phenylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **30**



N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid **3** (150 mg, 0.262 mmol), (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin (121 mg, 1.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion

wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittel Chloroform aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 124 mg (70.1 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.28

IR(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065 vw, 2953 m, 2923 m, 2854 m, 1694 s, 1647 vs, 1593 s, 1577 m, 1505 w, 1495 w, 1483 vw, 1454 w, 1432 w, 1404 m, 1384 w, 1334 vs, 1251 s, 1208 w, 1189 w, 1173 m, 1124 w, 1107 w, 1068 w, 1031 w, 1012 w, 957 w, 910 vw, 853 w, 808 vs, 774 w, 745 vs, 694 s, 664 w, 624 w, 616 w, 604 w, 595 w, 561 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.84 (m, 6 H, CH_3), 1.18 – 1.35 (m, 16 H, CH_2), 1.83 – 1.88 (m, 2 H, CH_2), 2.02 (d, 3J = 7.08 Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}$), 2.22 – 2.26 (m, 2 H, CH_2), 5.15 – 5.20 (m, 1 H, CH), 6.56 (q, 3J = 7.08 Hz, 1 H, $\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 7.23 – 7.26 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.34 (t, 3J = 7.72 Hz, 2 H, CH_{arom}), 7.53 – 7.54 (m, 2 H, CH_{arom}), 8.56 – 8.73 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 16.25, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 50.4, 54.8, 122.9, 123.1, 123.5, 126.4, 126.5, 127.1, 127.3, 128.2, 129.5, 129.6, 131.6, 134.7, 140.5, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.24), 490 (0.65), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 579 nm (0.39).

Fluoreszenzquantenausbeute:

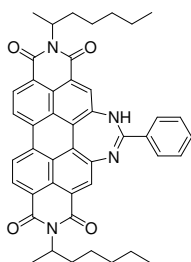
(CHCl_3 , λ_{max} = 488, E_{488} = 0.2379 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 677 (30) [M^+ + H], 676 (66) [M^+], 573 (6), 496 (13), 495 (41), 494 (59) [M^+ – $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 392 (29), 391 (100) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (43), 374 (21), 373 (14), 346 (18), 345 (10), 103 (6), 55 (9), 41 (6) [C_3H_5].

$\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$ (676.8): Ber. C: 79.85, H: 6.55, N: 4.14;
Gef. C: 79.53, H: 6.50, N: 4.05.

2.6 Synthese chiraler Diazepinoperylene

2.6.1 2,10-Bis-(1-methylhexyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10-*d,e,f*:7,8,9-*d'e'f'*] diisochinolin-1,3,9,11(2*H*,5*H*,9*H*,11*H*)-tetraon **33**



N,N'-Bis-(methylhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **25** (100 mg, 0.171 mmol), Natriumamid (100 mg, 2.56 mmol) und Benzonitril (50 g) werden 3 h auf 165 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird die Reaktion durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt, das Benzonitril im Feinvakuum abdestilliert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv pinke Bande.

Ausbeute: 34 mg (28.5 %) lila Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan) = 0.21

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3417 m, 3090 w, 2954 m, 2925 m, 2857 m, 2361 w, 2341 w, 1688 s, 1639 vs, 1620 vs, 1591 vs, 1566 m, 1535 m, 1485 m, 1453 m, 1433 m, 1411 m, 1375 m, 1344 vs, 1332 s, 1306 m, 1258 s, 1221 m, 1185 w, 1112 w, 1054 w, 1026 w, 870 w, 841 w, 810 m, 774 m, 748 m, 684 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 – 0.90 (m, 6 H, CH_3), 1.29 – 1.48 (m, 12 H, CH_2), 1.68 (d, 3J = 6.83 Hz, 3 H, CH_3), 1.73 (d, 3J = 6.83 Hz, 3 H, CH_3), 2.00 – 2.02 (m, 2 H, CH_2), 2.14 – 2.22 (m, 2H, CH_2), 5.23 – 5.29 (m, 2 H, CH), 7.58 – 7.67 (m, 3 H, CH_{arom}), 7.91 – 8.11 (m, 5 H, CH_{arom}), 8.23 – 8.24 (m, 1 H, CH_{arom}), 8.33 – 8.36 (m, 2 H, CH_{arom}), 10.01 (s, 1 H, CH_{arom}), 11.00 ppm (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 18.1, 18.2, 22.6, 22.7, 26.9, 27.0, 31.7, 31.8, 33.6, 49.7, 49.9, 120.5, 121.9, 122.5, 124.1, 125.5, 125.6, 127.4, 127.7, 128.3, 129.3, 130.1, 132.1, 133.7, 133.9, 134.1, 138.1, 143.0, 156.5, 163.6, 164.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 379 (9010), 397 (9190), 439 (13400), 464 (14600), 505 (15900), 542 (48000), 587 (92000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 599 (1.00), 652 \text{ nm} (0.43)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 541, E_{541} = 0.3225 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

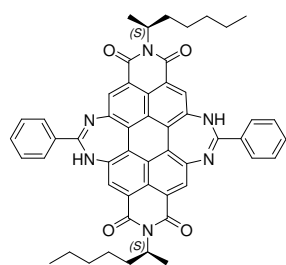
MS (DEI⁺/70 eV): $m/z (\%) = 704 (48) [M^+ + 2 \text{ H}], 703 (95) [M^+ + \text{ H}], 686 (10), 604 (13), 586 (7) [M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_7\text{H}_{15}], 534 (10), 507 (51), 506 (100) [M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_7\text{H}_{15}], 462 (8), 358 (3), 55 (12)$.

HRMS (C₄₅H₄₂N₄O₄): Ber. $m/z : 702.3206$
 Gef. $m/z : 702.3153$
 $\Delta = -0.5 \text{ mmu}$

C₅₁H₅₄N₄O₄ (702.8): Ber. C: 76.90, H: 6.02, N: 7.97;
 Gef. C: 76.60, H: 5.83, N: 8.03.

2.6.2 2,9-Bis-[(*S*)-1-methylhexyl]-6,14-bis-phenyl-bis-[1,3]diazepino
 [4',5',6':1,12;4'',5'':6,7]peryllo[3,4-*cd*:9,10-*c',d'*]dipyridin-
 1,3,9,11(2*H*,5*H*,10*H*,13*H*)-tetraon **35** und 2,10-Bis-[(*S*)-1-methylhexyl]-6-
 phenyl[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10-*d,e,f*:7,8,9-*d'e'f'*] diiso-
 chinolin-1,3,9,11(2*H*,5*H*,9*H*,11*H*)-tetraon **34**

N,N'-Bis-[(*S*)-1-methylhexyl]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **27** (100 mg, 0.17 mmol), Natriumamid (100 mg, 2.56 mmol) und Benzotrinitril (50 g) werden 3 h auf 165 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird die Reaktion durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt, das Benzotrinitril im Feinvakuum abdestilliert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan aufgereinigt. **36** erscheint zuerst als grüne, rotfluoreszierende Bande, anschließend erscheint **35** als intensiv pinke Bande.


35: (Bisaddukt)

Ausbeute: < 1 mg (< 1 %) grüner Feststoff

 R_f (Kieselgel, Dichlormethan) = 0.25

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3317 m, 2950 m, 2920 s, 2852 m, 1673 s, 1617 s, 1587 s, 1532 w, 1487 w, 1453 w, 1437 w, 1401 w, 1340 m, 1332 s, 1299 w, 1267 w, 1232 w, 1184 w, 1109 w, 1058 m, 1001 m, 955 w, 896 w, 867 w, 815 w, 779 w, 758 m, 731 w, 688 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 – 0.91 (m, 6 H, CH_3), 1.23 – 1.46 (m, 12 H, CH_2), 1.68 – 1.76 (m, 6 H, CH_3), 1.99 – 2.06 (m, 2 H, CH_2), 2.18 – 2.24 (m, 2H, CH_2), 5.26 – 5.32 (m, 2 H, CH), 7.62 – 7.69 (m, 3 H, CH_{arom}), 8.33 – 8.38 (m, 2 H, CH_{arom}), 8.72 – 8.91 (m, 6 H, CH_{arom}), 10.30 (s, 1 H, CH_{arom}), 11.14 ppm (s, 1 H, NH).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 389 (0.07), 413 (0.12), 453 (0.14), 481 (0.15), 514 (0.14), 547 (0.11), 590 (0.42), 641 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 651 (1.00), 712 nm (0.32).

Fluoreszenzquantenausbeute:

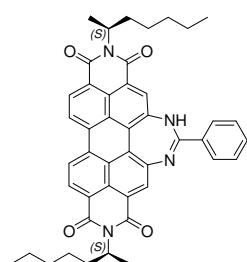
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 590$, $E_{590} = 0.0199 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 819 (59) [$M^+ + \text{H}$], 818 (100) [M^+], 721 (20), 720 (25), 623 (46), 622 (72) [$M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_7\text{H}_{15}$], 334 (24), 325 (10), 309 (41), 105 (12), 104 (18), 103 (99) 77 (11), 69 (17), 55 (20), 44 (50).

HRMS ($\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_4$): Ber. m/z : 818.3581

Gef. m/z : 818.3554

$\Delta = -2.1 \text{ mmu}$


34 (Monoaddukt)

Ausbeute: 53 mg (44.4 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan) = 0.21

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3417 m, 3090 w, 2954 m, 2925 m, 2857 m, 2361 w, 2341 w, 1688 s, 1639 vs, 1620 vs, 1591 vs, 1566 m, 1535 m, 1485 m, 1453 m, 1433 m, 1411 m, 1375 m, 1344 vs, 1332 s, 1306 m, 1258 s, 1221 m, 1185 w, 1112 w, 1054 w, 1026 w, 870 w, 841 w, 810 m, 774 m, 748 m, 684 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 – 0.91 (m, 6 H, CH_3), 1.25 – 1.47 (m, 12 H, CH_2), 1.70 (d, 3J = 6.90 Hz, 3 H, CH_3), 1.74 (d, 3J = 6.90 Hz, 3 H, CH_3), 1.99 – 2.06 (m, 2 H, CH_2), 2.18 – 2.24 (m, 2H, CH_2), 5.26 – 5.32 (m, 2 H, CH), 7.62 – 7.69 (m, 3 H, CH_{arom}), 8.13 – 8.15 (m, 3 H, CH_{arom}), 8.24 – 8.27 (m, 1 H, CH_{arom}), 8.38 – 8.39 (m, 1 H, CH_{arom}), 8.45 – 8.49 (m, 2 H, CH_{arom}), 10.29 (s, 1 H, CH_{arom}), 11.16 ppm (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.1, 18.2, 18.3, 22.5, 22.6, 31.7, 31.8, 33.6, 49.7, 49.9, 120.7, 122.2, 124.4, 125.8, 125.9, 127.5, 128.5, 129.4, 130.1, 130.3, 132.2, 134.0, 134.2, 134.5, 138.3, 143.3, 156.8, 163.7, 163.8, 164.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 379 (9010), 397 (9190), 439 (13400), 464 (14600), 505 (15900), 542 (48000), 587 (92000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 599 (1.00), 652 nm (0.43).

Fluoreszenzquantenausbeute:

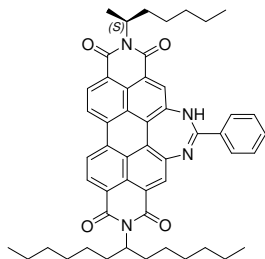
(CHCl_3 , λ_{exc} = 541, E_{541} = 0.0297 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 704 (2) [M^+ + 2 H], 703 (4) [M^+ + H], 586 (2) [M^+ + 2 H – $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$], 507 (3), 506 (7) [M^+ + 2 H – 2 x C_7H_{15}], 280 (6), 233 (3), 204 (46), 177 (7), 129 (8), 128 (100), 101 (15), 77 (4), 76 (6), 75 (7), 64 (4), 57 (5).

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_4$): Ber. m/z : 702.3206
 Gef. m/z : 702.3196
 Δ = -0.4 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: 75.61, H: 5.89, N: 7.69.

2.6.3 2-(1-Hexylheptyl)-10-[(*S*)-1-methylhexyl]-6-phenyl[1,3]diazepino
 [4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10-*d,e,f*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-
 1,3,9,11(2*H*,5*H*,9*H*,11*H*)-tetraon **31**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*S*)-1-methylhexyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-
 bisimid **29** (100 mg, 0.15 mmol), Natriumamid (100 mg, 2.56 mmol) und
 Benzotrinitril (50 g) werden 3 h auf 165 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der
 Reaktionslösung wird die Reaktion durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (50
 mL) abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt, das Benzotrinitril im
 Feinvakuum abdestilliert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie

über Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv
 pinke Bande.

Ausbeute: 64 mg (47.8 %) lila Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan) = 0.29

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3416 m, 3090 w, 2954 m, 2925 m, 2857 m, 2361 w, 2341 w, 1688 s,
 1639 vs, 1620 vs, 1592 vs, 1566 m, 1534 m, 1485 m, 1453 m, , 1411 m, 1375 m, 1344
 vs, 1332 s, 1306 m, 1257 s, , 1185 w, 1112 w, 1054 w, 1026 w, 870 w, 841 w, 810 m,
 774 m, 748 m, 684 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.80 – 0.88 (m, 9 H, CH_3), 1.25 – 1.47 (m, 22 H, CH_2), 1.64
 (d, 3J = 6.75 Hz, 1.5 H, CH_3), 1.70 (d, 3J = 6.75 Hz, 1.5 H, CH_3), 1.90 – 2.02 (m, 3 H,
 CH_2), 2.13 – 2.33 (m, 3 H, CH_2), 5.14 – 5.31 (m, 2 H, CH), 7.57 – 7.68 (m, 3 H,
 CH_{arom}), 8.08 – 8.49 (m, 7 H, CH_{arom}), 10.25 (d, 3J = 8.03 Hz, 0.5 H, CH_{arom}), 10.31 (d,
 3J = 8.03 Hz, 0.5 H, CH_{arom}), 11.10 (s, 0.5 H, NH), 11.19 ppm (s, 0.5 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 18.1, 18.2, 22.5, 22.6, 26.8, 26.9, 27.1, 29.3, 31.8, 32.4,
 33.5, 33.6, 49.7, 49.9, 54.5, 55.7, 103.6, 120.6, 122.0, 122.1, 124.4, 126.0, 127.4,
 127.5, 129.3, 130.2, 132.1, 134.1, 138.3, 143.2, 143.4, 155.6, 155.8, 163.6, 163.8,
 164.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 379 (9010), 397 (9190), 439 (13400), 464 (14600), 505
 (15900), 542 (48000), 587 (92000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 599 (1.00), 652 \text{ nm} (0.43).$

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 541, E_{541} = 0.0261 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 790 (3), 789 (14), 788 (50) [$M^+ + H$], 787 (100) [M^+], 770 (5), 606 (5), 605 (13), 604 (13), 508 (12), 507 (47), 506 (89) [$M^+ + H - C_7H_{15} - C_{13}H_{27}$], 462 (3), 55 (7) 44 (3).

HRMS (C₅₁H₅₄N₄O₄): Ber. m/z : 787.4145

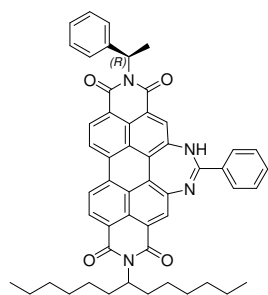
Gef. m/z : 787.4227

$\Delta = 0.9 \text{ mmu}$

C₅₁H₅₄N₄O₄ (787.0): Ber. C: 77.83, H: 6.92, N: 7.12;

Gef. C: 75.1, H: 6.97, N: 6.66.

2.6.4 2-(1-Hexylheptyl)-10-[(*R*)-1-Phenylethyl]-6-phenyl[1,3]diazepino
[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10-*d,e,f*:7,8,9-*d'e'f'*]diisoquinolin-
1,3,9,11(2*H*,5*H*,9*H*,11*H*)-tetraon **32**



N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(*R*)-1-Phenylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid **30** (100 mg, 0.15 mmol), Natriumamid (100 mg, 2.56 mmol) und Benzonnitril (50 g) werden 3 h auf 165 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird die Reaktion durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt, das Benzonnitril im Feinvakuum abdestilliert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan aufgereinigt. Das

Produkt erscheint als intensiv pinke Bande.

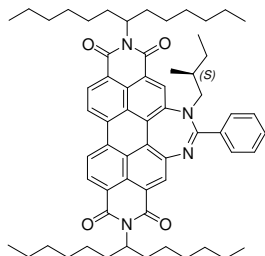
Ausbeute: 27 mg (22.7 %) lila Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Dichlormethan) = 0.16

- IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411 m, 3090 w, 2954 m, 2925 m, 2856 m, 2361 w, 1688 s, 1639 vs, 1620 vs, 1591 vs, 1566 m, 1535 m, 1453 m, 1433 m, 1412 m, 1375 m, 1345 vs, 1332 s, 1306 m, 1258 s, 1222 m, 1185 w, 1112 w, 1054 w, 1026 w, 871 w, 841 w, 810 m, 774 m, 748 m, 684 m cm^{-1} .
- $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.80 – 0.87 (m, 6 H, CH_3), 1.21 – 1.43 (m, 16 H, CH_2), 1.87 – 1.97 (m, 2 H, CH_2), 2.11 (d, 3J = 7.16 Hz, 3 H, CH_3), 2.22 – 2.29 (m, 2 H, CH_2), 5.16 – 5.21 (m, 1 H, CH), 6.61 – 6.65 (m, 1 H, CH), 7.29 – 7.31 (m, 1 H, CH_{arom}), 7.39 – 7.42 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.58 – 7.65 (m, 4 H, CH_{arom}), 7.83 (s, 1 H, CH_{arom}), 8.08 – 8.15 (m, 2 H, CH_{arom}), 8.29 – 8.66 (m, 5 H, CH_{arom}), 10.52 (s, 1 H, CH_{arom}), 11.15 ppm (s, 1 H, NH).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 16.3, 22.6, 22.7, 27.1, 29.2, 29.3, 31.8, 50.1, 54.7, 103.7, 120.8, 122.6, 127.2, 127.6, 128.3, 129.3, 130.6, 132.1, 132.8, 133.7, 135.1, 138.7, 140.7, 143.5, 157.0, 163.8, 164.2 ppm.
- UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 379 (9010), 397 (9190), 439 (13400), 464 (14600), 505 (15900), 542 (48000), 587 (92000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
- Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 599 (1.00), 652 nm (0.43).
- Fluoreszenzquantenausbeute:
(CHCl_3 , λ_{exc} = 541, E_{541} = 0.0280 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00
- MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 794 (13), 793 (41) [M^+ + H], 792 (71) [M^+], 776 (4), 612 (7), 611 (24), 610 (34), 508 (17), 507 (62), 506 (100) [M^+ + 2 H – C_8H_9 – $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 490 (4), 489 (4), 462 (7), 105 (7), 104 (4), 69 (3), 55 (6) 41 (3).
- HRMS ($\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$): Ber. m/z : 792.3676
Gef. m/z : 792.3668
 Δ = –0.2 mmu

2.6.5 2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-5-[(*S*)-2-methylbutyl]-6-phenyl[1,3]diazepino
 [4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,9,11
 (2*H*,5*H*,9*H*,11*H*)-tetraon **36**



2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,9,11(2*H*,5*H*,9*H*,11*H*)-tetraon **24** (100 mg, 0.115 mmol), 1-Brom-2-(*S*)-methylbutan (1.00 g, 6.66 mmol) und K_2CO_3 (138 mg, 1.00 mmol) werden in 5 mL DMF 7 h auf 100 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 50 mL 2 N HCl abgebrochen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 100 mL Chloroform ausgeschüttelt, mit $MgSO_4$ getrocknet

und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in Toluol aufgenommen und mit DBU (1.0 g, 7.2 mmol) versetzt. Das Produkt wird anschließend durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (basisch) mit dem Laufmittel Toluol aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv pinke Bande.

Ausbeute: 43 mg (39.8 %) lila Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Aluminiumoxid, Toluol) = 0.11

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 m, 2922 s, 2855 m, 1689 s, 1646 s, 1588 s, 1529 w, 1486 w, 1463 w, 1424 w, 1404 w, 1332 s, 1253 m, 1220 w, 1179 w, 1099 w, 1023 m, 1016 w, 871 w, 808 m, 772 w, 746 m, 700 w cm^{-1} .

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.81 – 0.87 (m, 12 H, CH_3), 1.16 – 1.41 (m, 40 H, CH_2 und CH_3), 1.85 – 1.96 (m, 4 H, CH_2), 2.24 – 2.37 (m, 9 H, CH und CH_2), 2.88 (s, 1 H, N- CH_2), 2.96 (s, 1 H, N- CH_2), 5.18 – 5.23 (m, 2 H, CH), 7.65 – 7.71 (m, 3 H, CH_{arom}), 7.99 – 8.02 (m, 1 H, CH_{arom}), 8.33 – 8.39 (m, 1 H, CH_{arom}), 8.60 – 8.79 ppm (m, 6 H, CH_{arom}).

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0, 14.1, 18.1, 18.2, 22.5, 22.6, 26.8, 26.9, 27.1, 29.2, 29.3, 31.8, 32.4, 33.5, 33.6, 49.7, 49.9, 54.5, 55.7, 103.6, 120.6, 122.0, 122.1, 124.4, 126.0, 127.4, 127.5, 129.3, 130.2, 132.1, 134.1, 138.3, 143.2, 143.4, 155.6, 155.8, 163.6, 163.8, 164.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 379 (9010), 397 (9190), 439 (13400), 464 (14600), 505 (15900), 542 (48000), 587 (92000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 599 (1.00), 652 \text{ nm} (0.43).$

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 541, E_{541} = 0.0301 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

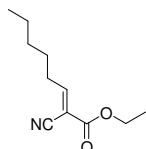
MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 942 (8) [$M^+ + 2 \text{ H}$], 941 [$M^+ + \text{ H}$], 940 [M^+], 871 (29), 870 (47) [$M^+ - \text{ C}_5\text{H}_{11}$], 689 (11), 688 (11), 508 (18), 507 (62), 506 (100) [$\text{C}_{31}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$], 69 (11), 55 (13).

HRMS (C₆₂H₇₆N₄O₄): Ber. m/z : 940.5867
 Gef. m/z : 940.5866
 $\Delta = 0.5 \text{ mmu}$

C₅₂H₄₈N₄O₄ (793.0): Ber. C: 79.11, H: 8.14, N: 5.95;
 Gef. C: 78.89, H: 8.14, N: 5.95.

2.7 Synthese racemischer Alkyl- und Aryl-Cyanessigsäureethylester

2.7.1 2-Cyano-2-octensäureethylester **44**



Cyanessigsäureethylester (22.6 g, 200 mmol), Essigsäureanhydrid (10.2 g, 100 mmol) und Hexanal (40.1 g, 400 mmol) werden in 200 mL Benzol gelöst. Über einen Wasserabscheider wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss 6 h auf 115 °C erhitzt. Stoßweise wird Piperidin (10 × 1.0 mL, 100 mmol, 50 Mol-%) mit einer Spritze über ein Septum zugegeben. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 200 mL Wasser versetzt und zweimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 14.6 g (37.4 %) farblose Flüssigkeit

n_D^{20} : 1.456

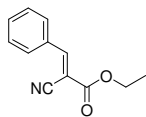
Siedepunkt: 91 °C bei $1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ w, 2932 m, 2861 w, 2232 w (CN), 1729 vs (COO), 1625 m, 1466 m, 1394 w, 1369 m, 1257 vs, 1233 m, 1202 m, 1154 w, 1074 m, 1048 m, 1024 m, 912 w, 865 w, 761 m, 729 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.86 - 0.92$ (m, 3 H, CH₃), 1.29 – 1.34 (m, 7 H, CH₂ und O-CH₂-CH₃), 1.52 – 1.59 (m, 2 H, CH₂), 2.53 (m, 2 H, CH-CH₂) 4.27 ppm (q, ³J = 7.14 Hz, 2 H, O-CH₂), 7.97 ppm (t, ³J = 7.97 Hz, 1 H, CH).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.0, 14.3, 22.5, 27.7, 31.5, 32.1, 62.6, 109.9, 113.9, 161.5, 164.1$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): $m/z = 196$ (2) [$M^+ + H$], 166 (5) [$M^+ - C_2H_5$], 150 (12) [$M^+ - O-C_2H_5$], 141 (18), 138 (15), 126 (45) [$M^+ - CO_2C_2H_5$], 124 (12), 122 (10), 113 (21) [$M^+ - C_6H_{12}$], 111 (18), 98 (100) [$M^+ - CN - CO_2C_2H_5$], 94 (8), 83 (21), 70 (37), 57 (9), 55 (12), 41 (18).

2.7.2 2-Cyano-3-phenylacrylsäureethylester **45**

Cyanessigsäureethylester (22.6 g, 200 mmol), Essigsäureanhydrid (10.2 g, 100 mmol) und Benzaldehyd (23.4 g, 220 mmol) werden in Benzol (200 mL) gelöst. Über einen Wasserabscheider wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss 6 h auf 115 °C erhitzt. Stoßweise wird Piperidin (10 × 1.0 mL, 100 mmol, 50 Mol-%) mit einer Spritze über ein Septum zugegeben. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 200 mL Wasser versetzt und zweimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 24.3 g (60.5 %) farblose Kristalle

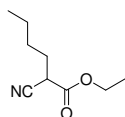
Schmelzpunkt: 49 – 51 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3069 w, 3030 m, 3002 m, 2981 m, 2940 w, 2900 w, 2360 m, 2341 m, 2223 m, 1723 vs, 1712 vs, 1692 w, 1605 vs, 1573 s, 1495 m, 1465 m, 1443 s, 1384 w, 1366 m, 1299 m, 1252 vs, 1198 vs, 1087 s, 1009 m, 966 w, 887 w, 850 w, 805 w, 766 vs, 682 s cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (t, ³J = 7.15 Hz, 3 H, O-CH₂-CH₃), 4.38 ppm (q, ³J = 7.15 Hz, 2 H, O-CH₂), 7.49 – 7.56 (m, 3 H, CH_{arom}), 7.96 – 8.00 (m, 2 H, CH_{arom}), 8.25 ppm (s, 1 H, CH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.2, 62.7, 103.0, 115.5, 129.3, 131.1, 131.5, 133.3, 155.0, 162.5 ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z = 201 (100) [M^+], 200 (60), 173 (54), 172 (75) [$M^+ - C_2H_5$], 156 (41) [$M^+ - O-C_2H_5$], 129 (39), 128 (99) [$M^+ - CO_2C_2H_5$], 127 (16), 102 (52), 77 (53), 58 (84), 42 (23).

2.7.3 2-Cyanoheptansäureethylester **42**

Cyanessigsäureethylester (22.6 g, 200 mmol) wird unter Schutzgas vorgelegt. Unter Eiskühlung wird langsam Natriummethanolat in Ethanol (78.5 mL, 21 Gew-%, 200 mmol)

zugetropft und es wird 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wird langsam 1-Brombutan (27.4 g, 200 mmol) zugetropft, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, 4 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 150 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 13.0 g (38.4 %) farblose Flüssigkeit

n_D^{20} : 1.401

Siedepunkt: 81 – 85 °C bei $2.4 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960$ w, 2934 w, 2857 w, 2247 vw, 1741 vs, 1667 vw, 1614 vw, 1541 vw, 1467 w, 1369 w, 1251 m, 1208 m, 1184 m, 1114 w, 1096 w, 1068 w, 1023 m, 907 vw, 858 w, 780 vw, 762 w, 731 w, 577 w cm⁻¹.

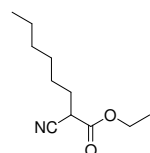
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.85$ (t, ³J = 6.78 Hz, 3 H, CH₃), 1.22 – 1.61 (m, 7 H, CH₂ und O-CH₂CH₃), 1.73 – 2.00 (m, 2 H, CH₂), 3.49 (t, ³J = 7.06, 1 H, CH), 4.28 ppm (q, ³J = 7.14 Hz, 2 H, O-CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.0, 21.9, 27.5, 28.8, 29.6, 37.6, 49.9, 116.6, 166.2$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 170 (1) [$M^+ + H$], 124 (9) [$M^+ - O-C_2H_5$], 113 (14) [$M^+ - C_4H_9$], 96 (18) [$M^+ - CO_2C_2H_5$], 85 (37), 82 (39), 69 (15), 68 (13), 55 (16), 54 (100) [C₄H₇], 43 (5), 40 (15).

2.7.4 2-Cyano-2-octensäureethylester **37**

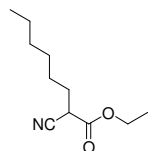
Variante 1:



2-Cyano-2-octensäureethylester (10 g, 51 mmol) und Pd/C (2.7 g, 5 % Pd, 1 mol%) werden in 200 mL Methanol suspendiert und 24 h unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Pd/C wird über eine kurze Kieselgelsäule (60 x 30 mm) abfiltriert, mit 100 mL Methanol nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 9.9 g (99.0 %) farblose Flüssigkeit

Variante 2:



Cyanessigsäureethylester (22.6 g, 200 mmol) wird unter Schutzgas vorgelegt. Unter Eiskühlung wird langsam Natriummethanolat in Ethanol (78.5 mL, 21 Gew-%, 200 mmol) zugetropft und es wird 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wird langsam 1-Bromhexan (33.0 g, 200 mmol) zugetropft, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, 4 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 150 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 13.9 g (35.3 %) farblose Flüssigkeit

n_D^{20} : 1.434

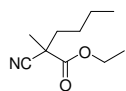
Siedepunkt: 95 – 100 °C bei $3.7 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ w, 2929 m, 2860 w, 2250 w, 1743 vs, 1466 w, 1369 w, 1250 m, 1194 s, 1114 w, 1096 w, 1025 m, 858 w, 725 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.86$ (t, ³J = 7.14 Hz, 3 H, CH₃), 1.22 – 1.39 (m, 9 H, CH₂ und O-CH₂CH₃), 1.41 – 1.55 (m, 2 H, CH₂), 1.86 – 1.99 (m, 2 H, CH₂), 3.47 (t, ³J = 7.08, 1 H, CH), 4.26 ppm (q, ³J = 7.14 Hz, 2 H, O-CH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.1, 14.2, 22.7, 26.9, 28.6, 30.1, 31.6, 37.8, 62.9, 116.9, 166.5$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 198 (2) [$M^+ + H$], 182 (3) [$M^+ - CH_3$], 168 (7) [$M^+ - C_2H_5$], 155 (18), 152 (12) [$M^+ - O-C_2H_5$], 134 (6), 126 (20) [$M^+ - CO_2C_2H_5$], 113 (78) [$M^+ - C_6H_{13}$], 96 (27), 85 (100) [$M^+ - C_6H_{13} - C_2H_5$], 82 (48), 55 (18), 54 (38), 43 (21), 41 (21).

2.7.5 2-Cyano-2-methylhexansäureethylester **43**

2-Cyanohexansäureethylester (6.0 g, 33 mmol) und Iodmethan (7.1 g, 50 mmol), werden unter Schutzgas vorgelegt. Unter Eiskühlung wird langsam Natriumethanolat in Ethanol (20.0 mL, 21 Gew-%, 52 mmol) zugetropft und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion mit 50 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit 75 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 3.76 g (62.2 %) farblose Flüssigkeit

n_D^{20} : 1.303

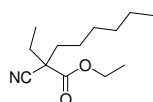
Siedepunkt: 91 – 93 °C bei $2.1 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3461$ w, 2959 m, 2932 m, 2873 w, 2246 vw, 1738 vs, 1457 m, 1382 m, 1367 w, 1274 m, 1254 s, 1215 vs, 1151 s, 1094 m, 1079 m, 1013 m, 931 vw, 899 vw, 856 m, 764 w, 730 w, 574 wcm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (t, $^3J = 7.19$ Hz, 3 H, CH_3), 1.32 – 1.39 (m, 6 H, CH_2 und $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$), 1.47 – 1.53 (m, 1 H, CH_2), 1.58 (s, 3 H, CH_3), 1.72 – 1.78 (m, 1 H, CH_2), 1.89 – 1.95 (m, 1 H, CH_2) 4.26 ppm (q, $^3J = 7.13$ Hz, 2 H, O-CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7, 14.0, 22.3, 23.4, 27.4, 38.0, 44.0, 62.6, 120.1, 169.5$ ppm.

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 184 (1) [$M^+ + \text{H}$], 138 (4) [$M^+ - \text{O-C}_2\text{H}_5$], 127 (11), 111 (8), 110 (22) [$M^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$], 99 (28), 96 (52) [$M^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$], 83 (11), 71 (5), 69 (4), 68 (100) [$M^+ + \text{H} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7$], 55 (9), 41 (9).

2.7.6 2-Cyano-2-ethyloctansäureethylester **41**

2-Cyanooctansäureethylester (11.7 g, 59.1 mmol) und 1-Bromethan (4.90 mL, 65.0 mmol) werden unter Schutzgas vorgelegt. Bei Raumtemperatur wird langsam Natriumethanolat-Lösung (33.1 mL, 21 Gew-%, 88.7 mmol) zugetropft. Die Suspension wird 16 h bei

Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zu der Reaktionsmischung solange Wasser zugegeben, bis sich der zunächst gebildete Niederschlag wieder auflöst. Es wird dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Die resultierende rote Lösung wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 8.26 g (61.6 %) farblose Flüssigkeit

n_D^{20} : 1.435

Siedepunkt: 102 °C bei $5.7 \cdot 10^{-1}$ mbar

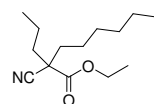
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956$ s, 2929 s, 2859 m, 2242 w, 1744 s, 1459 m, 1379 w, 1242 m, 1120 m, 1141 w, 981 w, 934 w, 810 w, 725 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85 - 0.89$ (m, 3 H, CH_3), 1.06 (t, $^3J = 7.43$ Hz, 3 H, CH_3), 1.25 – 1.35 (m, 9 H, CH_2 und $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.52 – 1.61 (m, 2 H, CH_2), 1.71 – 1.99 (m, 4 H, CH_2), 4.27 ppm (q, $^3J = 7.14$ Hz, 2 H, O-CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.0, 14.2, 14.4, 22.7, 25.6, 29.1, 31.2, 31.6, 37.4, 51.0, 62.7, 119.6, 169.5$ ppm.

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): $m/z = 226$ (1) [$M^+ + \text{H}$], 196 (3) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 166 (8) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$], 155 (15), 152 (33) [$M^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$], 141 (59) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 113 (57), 110 (65) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_2\text{H}_5$], 82 (100) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$], 55 (45).

2.7.7 2-Cyano-2-propyloctansäureethylester **40**

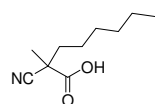


2-Cyanooctansäureethylester (15.0 g, 76.0 mmol) und Iodpropan (13.6 g, 80.0 mmol) werden unter Schutzgas vorgelegt. Unter Eiskühlung wird langsam Natriummethanolat in Ethanol (38 mL, 21 Gew-%, 100 mmol) zugetropft und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 100 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute:	12.4 g (77.2 %) farblose Flüssigkeit
n_D^{20} :	1.438
Siedepunkt:	84 °C bei $2.3 \cdot 10^{-2}$ mbar.
IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ = 2957 s, 2929 s, 2860 m, 2243 w, 1744 s, 1457 m, 1379 w, 1227 m, 1198 m, 1140 w, 1032 w, 934 w, 804 w, 725 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.92 (m, 6 H, CH_3), 1.06 (t, 3J = 7.40 Hz, 3 H, CH_3), 1.18 – 1.29 (m, 8H, CH_2), 1.44-1.59 (m, 2 H, CH_2), 1.64 – 1.88 (m, 4 H, CH_2), 4.27 ppm (q, 3J = 7.16 Hz, 2 H, O- CH_2).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.2, 19.0, 22.8, 25.7, 29.2, 31.7, 37.9, 39.7, 50.2, 53.4, 119.7, 170.2 ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 226 (2) [$M^+ + \text{H}$], 196 (3) [$M^+ - \text{O-CH}_3$], 182 (4) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 166 (13) [$M^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 155 (14), 152 (17), 141 (100) [$M^+ - \text{CN} - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 112 (85) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_5\text{H}_{11}$], 110 (29), 96 (12), 82 (9), 59 (9), 55 (14), 43 (20), 41 (30).

2.8 Synthese racemischer Alkyl-Cyanessigsäuren

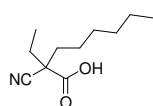
2.8.1 2-Cyano-2-methyloctansäure **38**



2-Cyano-octansäureethylester (33.0 g, 167 mmol) und Iodmethan (25.5 g, 180 mmol) werden unter Schutzgas vorgelegt. Unter Eiskühlung wird langsam Natriumethanolat in Ethanol (150 mL, 21 Gew-%, 402 mmol) zugegeben und 4 h bei 60 °C erhitzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend noch mal 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 250 mL Wasser versetzt und nach einer Stunde mit konzentrierter HCl auf pH 1 gestellt. Es wird dreimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute:	22.7 g (74 %) braune Flüssigkeit
n_D^{20} :	1.303
Siedepunkt:	144 °C bei $3.1 \cdot 10^{-1}$ mbar.
IR (ATR)	$\tilde{\nu}$ = 3163 m, br., 2957 m, 2930 s, 2860 m, 2259 w, 1751 s, 1715 vs, 1460 m, 1411 w, 1389 w, 1259 m, 1195 m, 1143 m, 998, w, 787 m, 723 m, 641 w cm^{-1}
$^1\text{H-NMR}$	(600 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 – 0.88 (m, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.24 – 1.42 (m, 8 H, CH_2), 1.59 – 1.63 (m, 3 H, CH_3), 1.74 – 1.81 (m, 1 H, CH_2), 1.91 – 1.97 (m, 1 H, CH_2), 10.39 ppm (s, br., 1 H, CO_2H).
$^{13}\text{C-NMR}$	(151 MHz, CDCl_3): δ = 13.9, 14.0, 22.5, 23.3, 25.3, 28.8, 31.3, 44.3, 119.3, 175.2 ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 138 (3) [$M^+ - \text{CO}_2$], 124 (10), 111 (18), 110 (31) [$M^+ + \text{H} - \text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$], 98 (4), 97 (55), 96 (100) [$M^+ + \text{H} - \text{CO}_2 - \text{CH}_3 - \text{CN}$], 83 (20), 82 (36), 68 (37), 57 (11), 55 (34), 54 (16), 43 (58), 40 (52).

2.8.2 2-Cyano-2-ethyloctansäure **39**



2-Cyano-octansäureethylester (16.4 g, 83.1 mmol) und Iodethan (15.6 g, 100 mmol) werden unter Schutzgas vorgelegt. Natriumethanolat in Ethanol (50.0 mL, 21 Gew-%, 134 mmol) wird langsam zugegeben und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion mit 100 mL Wasser versetzt und nach einer Stunde mit konzentrierter HCl auf pH 1 gestellt. Es wird dreimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

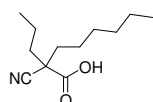
Ausbeute: 8.23 g (50 %) braune Flüssigkeit

n_D^{20} : 1.446

Siedepunkt: 135 °C bei $2.1 \cdot 10^{-1}$ mbar.

IR	(ATR): $\tilde{\nu} = 3163$ br, 2957 m, 2929 s, 2860 m, 2259 w (CN), 1751 s, 1716 vs, 1460 m, 1412 w, 1389 w, 1259 m, 1195 m, 1142 m, 999, w, 786 m, 723 m, 641 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, $^3J = 6.82$ Hz, 3 H, CH_3), 1.13, (t, $^3J = 7.39$ Hz, 3 H, CH_3), 1.25 – 1.42 (m, 6 H, CH_2), 1.58 – 1.64 (m, 2 H, CH_2), 1.80 – 1.85 (m, 1 H, CH_2), 1.88 -1.95 (m, 2 H, CH_2), 1.97 – 2.01 ppm (m, 1 H, CH_2).
$^{13}\text{C-NMR}$	(151 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.8, 13.9, 22.5, 25.4, 28.9, 30.7, 31.3, 36.9, 51.0, 118.5, 174.2$ ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 152 (2) [$M^+ + \text{H} - \text{CO}_2$], 138 (10), 125 (7), 124 (23), 111(11), 110 (41), 97 (45), 96 (52) [$M^+ + \text{H} - \text{CO}_2 - 2 \times \text{C}_2\text{H}_5$], 84 (8), 83 (100) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 82 (87) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 69 (40), 68 (10), 57 (15), 56 (10), 55 (38), 54 (34), 43 (79) [C_3H_7], 40 (65).

2.8.3 2-Cyano-2-propyloctansäure **62**



Zu 2-Cyano-2-propyloctansäureethylester (12.1 g, 57.3 mmol) wird fein gemörstertes Kaliumhydroxid (85 %, 4.35 g, 65.0 mmol) gegeben und mit einem Gemisch aus Ethanol/Wasser 2:1 (10 mL) versetzt. Unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch für 2 h auf 70 °C erhitzt. Danach wird unter Eiskühlung solange konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis der *pH*-Wert der Lösung 1 beträgt. Es wird dreimal mit 75 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 9.31 g (77.2 %) farblose Flüssigkeit

n_D^{20} : 1.446

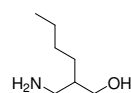
Siedepunkt: 129 – 132 °C bei $2.7 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3163$ br, 2957 m, 2929 s, 2860 m, 2259 w, 1751 s, 1716 vs, 1460 m, 1412 w, 1389 w, 1259 m, 1195 m, 1142 m, 999, w, 786 m, 723 m, 641 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.79 - 0.92$ (m, 6 H, CH_3), $1.18 - 1.29$ (m, 8H, CH_2), $1.44 - 1.59$ (m, 2 H, CH_2), $1.64 - 1.88$ ppm (m, 4 H, CH_2).
$^{13}\text{C-NMR}$	(CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 9.8, 13.9, 22.5, 22.6, 25.4, 28.9, 30.7, 31.3, 36.9, 51.0, 118.5, 174.2$ ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 167 (2) [$M^+ + \text{H} - \text{CO}_2$], 152 (10), 138 (67), 124 (55), 97 (100) [$M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11} - \text{CO}_2$], 82 (70), 57 (69), 43 (92).

2.9 Synthese racemischer Alkyl-2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole

2.9.1 2-Aminomethylhexan-1-ol **46**

 Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether suspendiert. 2-Cyanhexansäureethylester (3.38 g, 20.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach Destillation im Feinvakuum.

Ausbeute: 370 mg (14.1 %) farblose Flüssigkeit

n_D^{20} : 1.460

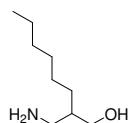
Siedepunkt: 89 °C bei $2.6 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3363$ m, 3291 m, 2953 s, 2922 vs, 2858 s, 1599 w, 1466 m, 1377 m, 1259 w, 1041 vs, 941 s, 800 m, 727 m, 575 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85 - 0.94$ (m, 3 H, CH_3), $1.13 - 1.34$ (m, 6 H, CH_2), $1.58 - 1.70$ (m, 1 H, CH), $2.60 - 2.72$ (m, 3 H, NH_2 und $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), $3.04 - 3.13$ (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), $3.56 - 3.85$ ppm (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

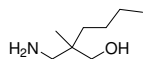
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3, 22.8, 27.4, 29.8, 41.1, 47.4, 68.8$ ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): $m/z = 142$ (20) [$M^+ + \text{,C}^+$], 114 (12) [$M^+ - \text{OH}$], 98 (21) [$M^+ - \text{OH} - \text{NH}_2$], 72 (17), 71 (100) [$M^+ + \text{H} - \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{NH}_2$], 70 (60) 55 (28), 44 (18).

2.9.2 2-Aminomethyloctan-1-ol **47**



Lithiumaluminiumhydrid (3.90 g, 101 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether suspendiert. 2-Cyanooctansäureethylester (10.0 g, 50.7 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (50 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach Destillation im Feinvakuum.

Ausbeute:	0.91 g (11.3 %) farblose Flüssigkeit
n_D^{20} :	1.459
Siedepunkt:	95 °C bei $3.1 \cdot 10^{-1}$ mbar
IR (ATR):	$\tilde{\nu} = 3288$ br, 2955 m, 2922 vs, 2854 s, 1598 w, 1465 m, 1378 w, 1045 m, 892 w, 724 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.77 - 0.98$ (m, 3 H, CH_3), 1.04 – 1.48 (m, 10 H, CH_2), 1.98 – 2.11 (m, 1 H, CH), 2.58 – 2.91 (m, 3 H, NH_2 und $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.01 – 3.14 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.73 – 3.85 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).
$^{13}\text{C-NMR}$	(100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3, 22.8, 27.4, 29.6, 29.8, 31.9, 41.2, 47.5, 68.8$ ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): $m/z = 142$ (13) [$M^+ - \text{OH}$], 126 (4) [$M^+ - \text{OH} - \text{NH}_2$], 112 (7), 98 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{NH}_2$], 84 (10) [C_6H_{12}], 71 (58) [C_5H_{11}], 58 (15) [C_4H_{10}].

2.9.3 2-Aminomethyl-2-methylhexan-1-ol **48**

Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. 2-Cyano-2-methylhexansäureethylester (3.10 g, 20.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

Ausbeute: 929 mg (32.0 %) farblose Flüssigkeit.

n_D^{20} : 1.462

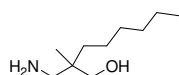
Siedepunkt: 87 – 90 °C bei $1.4 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3299 w, 2954 s, 2928 vs, 2858 s, 1599 w, 1466 m, 1378 m, 1137 vw, 1088 vs, 928 m, 903 m, 859 m, 727 m, 569 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.78 – 0.80 (m, 3H, CH_3), 0.89 (t, 3J = 7.09 Hz, 3 H, CH_3), 1.16 – 1.33 (m, 6 H, CH_2), 2.62 – 2.80 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.49 – 3.55 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 19.8, 23.6, 25.6, 34.7, 37.3, 51.7, 72.6 ppm.

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 154 (13) [M^+ + „C“], 128 (18) [M^+ – OH], 112 (21) [M^+ – OH – NH_2], 98 (9), 72 (14), 71 (89), 70 (100) [M^+ – CH_2OH – CH_2NH_2], 58 (57), 56 (28), 43 (22).

2.9.4 2-Aminomethyl-2-methyloctan-1-ol **49**

Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. 2-Cyano-2-methylhexansäure (3.67 g, 20.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach

beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

Ausbeute: 989 mg (28.4 %) farblose Flüssigkeit.

n_D^{20} : 1.465

Siedepunkt: 75 – 77 °C bei $1.4 \cdot 10^{-1}$ mbar

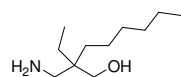
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3296 w, 2956 s, 2925 vs, 2856 s, 2360 w, 2342 w, 1466 m, 1378 m, 1040 w, 938 w, 846 w, 726 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.78 – 0.80 (m, 3H, CH_3), 0.85 – 0.89 (m, 3 H, CH_3), 1.18 – 1.31 (m, 8 H, CH_2), 2.70 (d, 3J = 12.38 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 2.78 (d, 3J = 12.38 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$) 3.50 – 3.55 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 19.8, 22.6, 23.4, 30.3, 31.9, 34.9, 37.3, 51.7, 72.6 ppm.

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 184 (62) [M^+ + „C“], 142 (31) [M^+ – CH_2OH], 114 (50) [M^+ + H – CH_2OH – CH_2NH_2], 71 (100) [C_5H_{11}], 58 (16), 44 (11).

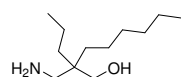
2.9.5 2-Aminomethyl-2-ethyloctan-1-ol **50**



Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. 2-Cyano-2-ethyloctansäureethylester (3.95 g, 20.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

Ausbeute:	1.19 g (31.9 %) farblose Flüssigkeit.
n_D^{20} :	1.466
Siedepunkt:	75 – 79 °C bei $8 \cdot 10^{-3}$ mbar
IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ = 3363 m, 3298 m, 2956 s, 2925 vs, 2857 s, 1599 w, 1460 m, 1378 w, 1060 m, 931 w, 723 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.91 (m, 6H, CH_3), 1.20 – 1.34 (m, 12 H, CH_2), 2.78 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.56 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3): δ = 14.8, 15.4, 16.6, 23.3, 30.7, 32.1, 34.3, 39.8, 48.4, 69.2 ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 187 (7) [M^+], 170 (9) [$M^+ - \text{OH}$], 128 (9), 126 (21) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH}$], 83 (9), 71 (100) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 70 (80), 69 (14), 58 (57), 55 (21), 43 (9), 41 (24).

2.9.6 2-Aminomethyl-2-propyloctan-1-ol **51**



Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. 2-Cyano-2-propyloctansäureethylester (4.27 g, 20.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

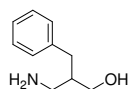
Ausbeute: 1.38 g (34.2 %) farblose Flüssigkeit.

n_D^{20} : 1.464

Siedepunkt: 77 – 80 °C bei $9 \cdot 10^{-3}$ mbar

IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ = 3371 m, 3292 m, 2954 s, 2926 vs, 2858 s, 1598 w, 1466 m, 1378 w, 1341 vw, 1050 m, 938 w, 846 w, 726 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.88 (m, 6H, CH_3), 1.15 – 1.21 (m, 14 H, CH_2), 2.84 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.51 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.69 ppm (br., 2 H, NH_2).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3): δ = 14.5, 15.2, 16.5, 23.1, 23.2, 30.5, 32.0, 32.2, 34.3, 39.7, 48.1, 69.0 ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 202 (1) [$M^+ + \text{H}$], 201 (1) [M^+], 183 (1) [$M^+ - \text{OH}$], 170 (6) [$M^+ - \text{NH}_2 - \text{OH}$], 154 (17) 140 (5) [$M^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$], 111 (31), 97 (12), 85 (23), 84 (73), 70 (15), 69 (36), 57 (11), 56 (100) [C_4H_9], 55 (40), 43 (20), 41 (29).

2.9.7 2-Aminomethyl-3-phenylpropan-1-ol **60**



Lithiumaluminiumhydrid (1.00 g, 26.3 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. Eine Mischung (1:1; aus enantioselektiver Hydrierung von **45** mit **59**, vgl. D.2.11.1) aus 2-Cyano-3-phenylacrylsäureethylester **45** und 2-Cyano-3-phenylpropansäuremethylester (2.03 g, 10.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (20 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

Ausbeute: 0.52 g (32.1 %) farblose Flüssigkeit.

n_D^{20} : 1.460

$[\alpha]_D^{20}$: 0° , $c = 0.13$, EtOH.

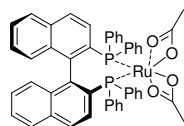
Siedepunkt: 110°C bei $9.8 \cdot 10^{-3}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3369 m, 3293 m, 3069 w, 3030 m, 3002 m 2953 s, 2926 vs, 2858 s, 159 w, 1466 m, 1377 w, 1341 vw, 1051 m, 939 w, 845 w, 726 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$	(600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.91$ (m, 1 H, CH), 2.48-3.01 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_{\text{arom}}$, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.61-3.77 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 7.14-7.28 ppm (m, 5 H, CH_{arom}).
$^{13}\text{C-NMR}$	(151 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.1, 43.5, 46.3, 67.5, 126.3, 128.6, 129.2, 140.4$ ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 150 (10) [$M^+ - \text{NH}_2$], 132 (28) [$M^+ - \text{OH} - \text{NH}_2$], 91 (100) [C_7H_7], 77 (11) [C_6H_5].

2.10 Synthese chiraler BINAP-Katalysatoren

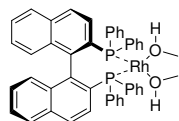
2.10.1 Synthese eines (*S*)-BINAP-Ru(II)-Katalysators; $\text{Ru}(\text{OCOCH}_3)_2[(\text{S})\text{-BINAP}]$ **58**



Zu [Dichloro(cycloocta-1,5-dien)ruthenium(II)]_n (100 mg, 360 μmol pro $\text{RuCl}_2(\text{cod})$) und (*S*)-(-)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (250 mg, 400 μmol) wird unter Ar-Schutzgas 10 mL absolutes Toluol und Triethylamin (0.22 mL, 40 μmol) gegeben. Die braune Suspension wird 16 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der braune Rückstand wird unter Ar-Schutzatmosphäre in 8 mL absolutem Dichlormethan gelöst und anschließend im Feinvakuum auf ca. 2 mL eingengt. Dazu wird unter Schutzgas wasserfreies Natriumacetat (160 mg, 2.00 μmol) und 20 mL absoluter *tert*-Butylalkohol gegeben und die orange-braune Suspension 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der resultierende Feststoff wird unter Argon zwei Mal mit je 20 mL absolutem Diethylether über eine Schlenkfritte extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden im Feinvakuum evaporiert, der resultierende gelbe Feststoff in 10 mL absolutem Ethanol gelöst und sofort über eine Schlenkfritte extrahiert. Das Lösungsmittel wird erneut im Feinvakuum entfernt und der gelb-braune Feststoff anschließend mit einem Gemisch aus 2 mL absolutem Toluol und 18 mL *n*-Hexan umkristallisiert. Das Produkt wird über eine Schlenkfritte abgesaugt und unter Argon gelagert.

Ausbeute: 100 mg (33.3 %) gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$	(200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.80$ (s, 6 H, COO-CH_3), 7.48 – 6.52 ppm (m, 12 H, CH_{arom})
$^{31}\text{P-NMR}$	(200 MHz, CDCl_3): $\delta = 65.3$ ppm (s).

2.10.2 Synthese eines (*R*)-BINAP-Rh(I)-Katalysators; Rh(HOCH₃)₂[(*R*)-BINAP] **59**

Rh(I)(nbd)₂BF₄ (73 mg, 19 mmol) und (*R*)-(+)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (71 mg, 11 mmol) wird unter Ar-Schutzgas in einem Schlenkrohr in 3 mL absolutem Toluol und 9 mL absolutem Methanol gelöst und bei Raumtemperatur 10 min gerührt. Diese Lösung des Katalysators wird direkt und ohne weitere Aufarbeitung zur katalytischen Hydrierung eingesetzt.

2.11 Enantioselektive Hydrierung von Cyanacrylaten

2.11.1 Allgemeine Vorgehensweise bei chiralen Hydrierungen

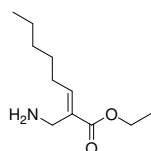
10 mmol des zu hydrierenden Cyanacrylates **44** (1.95 g) bzw. **45** (2.03 g) wird unter Schutzatmosphäre in 10 mL absolutem Methanol gelöst und unter Schutzatmosphäre in einem Stahlautoklaven vorgelegt. Dazu wird der, in einer 3:1 Mischung aus absolutem Methanol und absolutem Toluol gelöste, chirale BINAP-Katalysator **58** oder **59** gegeben. Der Stahlautoklav wird drei Mal mit Wasserstoff gespült und anschließend wird mit der Wasserstoffdruckgasflasche der gewünschte Wasserstoffdruck aufgedrückt. Die Reaktionszeiten, der verwendete Wasserstoffdruck und die Menge an Katalysator sind in Tabelle 11 aufgelistet. Nach der Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Wasser beendet. Es wird drei Mal mit Diethylether extrahiert und die organische Phase wird zur Entfernung des Katalysators über eine kurze Säule mit Kieselgel als Festphase und Diethylether als Eluent gefiltert.

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt mit ¹H-NMR-Spektroskopie. Dabei wurde das Integral des ¹H-Signals des Protons an der Doppelbindung mit dem Integral der des ¹H-Signals des gebildeten Protons in α-Stellung verglichen. Die Signale ergaben jeweils ein Verhältnis von etwa 1 : 1.

Tabelle 11: Durchgeführte asymmetrische Hydrierungen von Cyanacrylaten.

Cyanacrylat	Katalysator	Kat.-Menge [mol-%]	H ₂ -Druck [bar]	Reaktionszeit [h]	Umsatz [%]
44	58	1	25	48	50
45	58	1	25	48	50
44	59	1	50	48	50
44	59	1	50	96	50
44	59	1	100	96	50
44	59	5	100	96	50
45	59	1	100	96	50
45	59	5	100	96	50

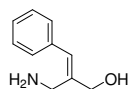
2.11.2 2-Aminomethyloct-2-ensäureethylester



Natriumborhydrid (756 mg, 20.0 mmol) und LiCl (848 mg, 20.0 mmol) werden unter Schutzgas und unter Eiskühlung in Diglycol (50 mL) unter heftigem Rühren suspendiert. Dazu wird 2-Cyano-2-octensäureethylester **44** (3.91 g, 20.0 mmol) in Diglycol (10 mL) langsam zutropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch langsame Zugabe von 2 n Salzsäure (50 mL) abgebrochen. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

Ausbeute: 0 % (per ¹H-NMR und GC-MS)

2.11.3 2-Aminomethyl-3-phenylprop-2-en-1-ol

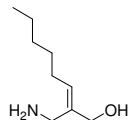


Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. 2-Cyano-3-phenylacrylsäureethylester **45** (4.02 g, 20.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zutropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 0 % (per ¹H-NMR und GC-MS)

2.11.4 2-Aminomethyloct-2-en-1-ol

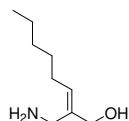
Variante 1:



Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. 2-Cyano-2-octensäureethylester **44** (3.91 g, 20.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt und das Produktgemisch fraktioniert desilliert.

Ausbeute: 0 % (per $^1\text{H-NMR}$ und GC-MS)

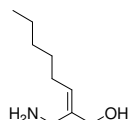
Variante 2:



DIBAL (80.0 mL, 1 M in Hexan 80 mmol) wird unter Schutzatmosphäre vorgelegt und unter Rückfluss erhitzt. 2-Cyano-2-octensäureethylester **44** (3.91 g, 20.0 mmol) in absolutem THF (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird Lösung weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt und das Produktgemisch fraktioniert desilliert.

Ausbeute: 0 % (per $^1\text{H-NMR}$ und GC-MS)

Variante 3:



Red-Al[®] (28.6 mL, 3.5 M in Toluol 100 mmol) wird unter Schutzatmosphäre vorgelegt und auf 100 °C erhitzt. 2-Cyano-2-octensäureethylester **44** (3.91 g, 20.0 mmol) in absolutem Toluol (25 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird Lösung weitere 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4

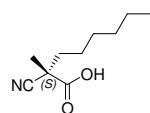
getrocknet, der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt und das Produktgemisch fraktioniert desilliert.

Ausbeute: 0 % (per $^1\text{H-NMR}$ und GC-MS)

2.12 Racematspaltung racemischer Cyanessigsäuren mit Chinin

2.12.1 Racemaspaltung von (*S*)-2-Cyano-2-methyloctansäure **63**

Allgemeine Arbeitsvorschrift **IV**;



2-Cyano-2-methyloctansäure (22.05 g, 120.3 mmol), Chinin (39.04 g, 120.3 mmol) und 100 mL Methanol.

Ausbeute: 6.04 g (27.4 %) farblose Flüssigkeit

$[\alpha]_D^{25}$ 0.71°, $c = 0.16$, EtOH

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82 - 0.88$ (m, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.24 – 1.42 (m, 8 H, CH_2), 1.59 – 1.63 (m, 3 H, CH_3), 1.74 – 1.81 (m, 1 H, CH_2), 1.91 – 1.97 (m, 1 H, CH_2), 10.39 ppm (s, br., 1 H, CO_2H).

2.12.2 Racemaspaltung von 2-Cyano-2-ethyloctansäure **39**

Allgemeine Arbeitsvorschrift **IV**;

2-Cyano-2-ethyloctansäure (6.39 g, 32.4 mmol), Chinin (10.5 g, 32.4 mmol) und 50 mL Methanol.

Ausbeute: 1.85 g (29.0 %) farblose Flüssigkeit

$[\alpha]_D^{25}$ 0°, $c = 0.32$, EtOH

2.12.3 Racemaspaltung von 2-Cyano-2-propyloctansäure **62**

Allgemeine Arbeitsvorschrift **IV**;

2-Cyano-2-propyloctansäure (9.31 g, 44.1 mmol), Chinin (14.3 g, 44.1 mmol) und 50 mL Methanol.

Ausbeute: Keine Kristallbildung des Diastereomerensalzes

2.13 Racematspaltung von 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen

2.13.1 Racemaspaltung von 2-Aminomethyloctan-1-ol **47**

Allgemeine Arbeitsvorschrift **III**;

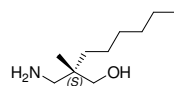
2-Aminomethyloctan-1-ol (1.59 g, 10.0 mmol), (*S*)-(+)-Mandelsäure (1.50 g, 10.0 mmol) und 10 mL Methanol.

Ausbeute: 807 mg (50.8 %) farblose Kristalle

$[\alpha]_D^{25}$ 0°, $c = 0.05$, EtOH

2.13.2 Racematspaltung von (*S*)-2-Aminomethyl-2-methyloctan-1-ol **64b**

Allgemeine Arbeitsvorschrift **III**;



2-Aminomethyl-2-methyloctan-1-ol (1.73 g, 10.0 mmol), (*S*)-(+)-Mandelsäure (1.50 g, 10.0 mmol) und 10 mL Methanol.


Ausbeute: 538 mg (31.1 %) farblose Flüssigkeit

$[\alpha]_D^{25}$ 1.89°, $c = 0.25$, EtOH

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.78 - 0.80$ (m, 3H, CH_3), $0.85 - 0.89$ (m, 3 H, CH_3), $1.18 - 1.31$ (m, 8 H, CH_2), 2.70 (d, $^3J = 12.38$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 2.78 (d, $^3J = 12.38$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$) $3.50 - 3.55$ ppm (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

2.14 Synthese chiraler Auxiliare und Vorstufen für enantioselektive Synthesen

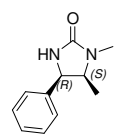
2.14.1 Cyanessigsäurechlorid

 Cyanessigsäure (42.5 g, 500 mmol) wird unter Schutzgas in 250 mL absolutem Diethylether gelöst. Zu der Lösung wird portionsweise Phosphorpentachlorid (104.1 g, 500.0 mmol) zugegeben. Bei zu heftigem Sieden wird die Reaktionslösung mit einem Eisbad gekühlt. Nach beendeter Zugabe wird für 0.5 h gerührt, bis das ganze Phosphorpentachlorid gelöst ist. Im Anschluss wird zuerst der Diethylether abdestilliert und anschließend im Feinvakuum das entstandene Phosphorylchlorid und das Cyanessigsäurechlorid überdestilliert. Vom Destillat wird bei Raumtemperatur das Phosphorylchlorid im Feinvakuum entfernt.

Ausbeute: 23.7 g (45.8 %) farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 3.83$ ppm (s, 2 H, CH_2).

2.14.2 (4*R*,5*S*)-1,5-Dimethyl-4-phenylimidazolidin-2-on⁶² **65**

 (-)-Ephedrinhydrochlorid (100 g, 605 mmol) und Harnstoff (90.0 g, 1.50 mol) werden unter Schutzatmosphäre und kräftigen Rühren 30 min auf 175 °C erhitzt. Anschließend wird die Schmelze 1 h unter heftigem Rühren auf 210 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 100 °C wird zuerst mit Wasser (200 mL) und dann mit Dichlormethan (100 mL) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 2 M HCl sowie mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt und der farblose kristalline Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Dieser wird aus Ethanol (100 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 56.47 g (49.1 %) farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 175 °C (Lit.: 177 °C).

$[\alpha]_D^{25}$: -43.96° , $c = 1.06$, CH₂OH (Lit.: $[\alpha]_D^{25}$: -44.30° , $c = 0.90$, CH₂OH).

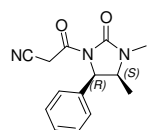
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3270$ s, 3104 w, 3084 w, 3062 w, 3034 w, 2974 m, 2948 m, 2932 m, 2858 m, 1705 vs, 1666 vs, 1557 m, 1477 s, 1441 vs, 1397 s, 1389 s, 1373 s, 1351 s, 1310 m, 1284 s, 1267 s, 1238 m, 1211 s, 1149 w, 1123 m, 1089 s, 1067 s, 1041 m, 1028 m, 1002 w, 957 w, 925 m, 898 m, 823 m, 779 m, 763 s, 734 m, 705 s, 659 m, 588 m, 571 m, 499 m, 466 m cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): $\delta = 0.73$ (d, ³J = 6.75 Hz, 3 H, CH₃-CH), 2.69 (s, 3 H, CH₃-N), 3.82 (dq, ³J = 8.25 Hz, ³J = 6.75 Hz, 1 H, CH-CH₃), 4.72 (1 H, d, ³J = 8.25 Hz, CH-Ph), 5.34 (br., 1 H, NH), 7.18-7.31 ppm (m, 5 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR: (CDCl₃, 150 MHz): $\delta = 16.3, 30.2, 59.7, 60.4, 129.2, 130.1, 130.6, 149.9, 164.4$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): $m/z = 191$ (4), 190 (29) [M^+], 189 (6), 176 (12), 175 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$], 132 (11) [$M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$], 117 (7) [$M^+ - \text{Ph}$], 106 (9) [$M^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$], 104 (8), 77 (5) [Ph], 58 (12) [CH₂N₂O].

2.14.3 (4*R*,5*S*)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-3-oxo-propionitril-yl-imidazolidin-2-on **66**



(4*R*,5*S*)-1,5-Dimethyl-4-phenylimidazolidin-2-on **65** (15.0 g, 58.3 mmol) werden unter Schutzgas in absolutem Dichlormethan (100 mL) vorgelegt. Unter Eiskühlung wird Cyanoessigsäurechlorid (6.11 g, 59.0 mmol) langsam zutropft und anschließend für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (50 mL) abgebrochen, mit 100 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der leicht gelbe Feststoff wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 9.71 g (64.8 %) farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 110 °C.

$[\alpha]_D^{25}$: -100.38° , $c = 0.014$, C₂H₅OH.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3267 w, 3039 w, 3007 w, 2975 w, 2930 w, 2909 w, 2859 w, 2360 w, 2341 w, 2263 w, 1708 vs, 1692 vs, 1493 w, 1476 w, 1428 s, 1394 s, 1333 w, 1317 m, 1256 m, 1234 m, 1202 m, 1171 w, 1078 w, 1028 w, 994 w, 938 w, 924 w, 874 w, 810 w, 784 w, 755 w, 733 w, 697 m, 684 w, 624 w, 585 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 600 MHz): δ = 0.83 (d, 3J = 6.64 Hz, 3 H, CH-CH_3), 3.98 (dq, 3J = 8.60 Hz, 3J = 6.64 Hz, 1 H, CH-CH_3), 4.23 – 4.12 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CN}$), 5.30 (d, 3J = 8.60 Hz, 1 H, $\text{CH-CH}_{\text{arom}}$), 7.13 (t, 3J = 6.64 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.36 – 7.32 ppm (m, 3 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3 , 150 MHz): δ = 14.8, 27.2, 28.2, 54.2, 59.6, 113.6, 126.9, 128.6, 128.8, 135.3, 154.9, 160.6 ppm.

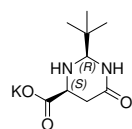
MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 257 (37) [M^+], 242 (38) [$M^+ - \text{CH}_3$], 189 (72) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_2\text{NO}$], 175 (73) [$M^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_2\text{NO}$], 132 (100) [$M^+ - \text{CH}_3 - \text{CHNO} - \text{C}_3\text{H}_2\text{NO}$], 118 (13), 77 (21) [C_6H_5], 57 (25).

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$): Ber. m/z : 257.1164

Gef. m/z : 257.1158

Δ = 0.1 mmu

2.14.4 (2*R*,6*S*)-2-*tert*-Butyl-6-kaliumcarboxylat-4-pyrimidinon⁶⁸

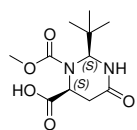


L-Asparagin-Monohydrat (15.0 g, 100 mmol), gelöst in 10 mL Wasser, wird mit KOH (85.5 %, 6.56 g, 100 mmol), gelöst in 15 mL Wasser, versetzt. Die Lösung wird für 1 h gerührt und anschließend wird das Wasser an einem Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der farblose Feststoff wird unter Schutzatmosphäre in 150 mL absolutem Methanol gelöst, langsam mit Pivalaldehyd (9.47 g, 110 mmol) versetzt und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Das Methanol wird an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird nach $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle ohne weitere Aufarbeitung sofort zu (2*S*,6*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-6-carboxy-4-pyrimidinon umgesetzt.

Ausbeute: 23.7 g (99.4 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 0.84 (s, 9 H, CH₃), 1.95 (dd, ³*J* = 10.21 Hz, ²*J* = 16.79 Hz, 1 H, CH₂), 2.21 (dd, ³*J* = 4.86 Hz, ²*J* = 16.79 Hz, 1 H, CH₂), 3.72 (dd, ³*J* = 4.86 Hz, ³*J* = 10.21 Hz, 1 H, CH-CO₂K), 4.41 – 4.45 (m, 1 H, CH-C(CH₃)₃), 7.24 ppm (s, 1 H, NH-CO).

2.14.5 (2*S*,6*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-6-carboxy-4-pyrimidinon⁶⁸



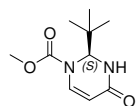
Zu (2*R*,6*S*)-2-*tert*-Butyl-6-kaliumcarboxylat-4-pyrimidinon (23.7 g, 99.4 mmol), NaHCO₃ (7.66 g, 100 mol) in 200 mL Wasser wird langsam Methylchloroformiat (10.4 g, 110 mmol) unter Eiskühlung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird bei 8 h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 2 M HCl (80 mL) abgebrochen. Das Lösungsmittel wird zu etwa einem Drittel an einem Rotationsverdampfer entfernt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die wässrige Suspension wird ein Mal mit Ethylacetat (100 mL) und drei Mal mit einer Ethylacetat/Methanol-Mischung (80:20) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 15.28 g (59.1 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ = 0.88 (s, 9 H, C-CH₃), 2.42 – 2.61 (m, 2 H, CH₂), 3.57 (s, 3 H, O-CH₃), 4.47 – 4.52 (m, 1 H, CH), 4.95 – 5.03 (m, 1 H, CH-CO₂), 8.57 (d, ³*J* = 5.57 Hz, 1 H, NH), 12.62 ppm (s, 1 H, CO₂H).

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 201 (100) [*M*⁺ – C(CH₃)₃], 169 (14), 146 (8), 113 (9), 103 (32), 99 (61) [*M*⁺ + H – CO₂H₃ – C₂H₃O₂], 97 (28), 71 (10), 57 (44) [C(CH₃)₃].

2.14.6 (*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-2,3-dihydro-(1*H*)-4-pyrimidinon⁶⁸



Zu einer kräftig gerührten Suspension von (2*S*,6*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-6-carboxy-4-pyrimidinon (10.1 g, 41.0 mmol) in Pyridin (5 mL), THF (20 mL) und Toluol (200 mL) wird Kupfer-(II)-Acetat Monohydrat (1.64, 8.20 mmol) gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 0 °C gekühlt, Blei-(IV)-Acetat (27.2 g, 61.5 mmol) zugegeben und anschließend wird 12 h bei 70 °C erhitzt. Von der Reaktionslösung wird die Hälfte des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entfernt und anschließend wird über eine Kieselgelsäule (5 x 10

cm) mit einer Ethylacetat/iso-Hexan-Mischung (1:1) (500 mL) filtriert. Das gelbe Rohprodukt wird in wenig heißem Ethylacetat aufgenommen, bei Raumtemperatur offen stehen gelassen und das Produkt auskristallisieren lassen.

Ausbeute: 4.78 (54.9 %) farblose Kristalle

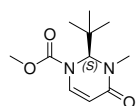
Schmelzpunkt: 141 – 143 °C (Lit: 142 °C)

$[\alpha]_D^{25}$: +429.3 °, $c = 0.21$, EtOAc; (Lit.: $[\alpha]_D^{25}$: +434 °, EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.95$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.84 (s, 3 H, O- CH_3), 5.12 – 5.47 (m, 2 H, CH-CO und CH- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.20 – 7.34 (m, 1 H, CH), 8.22 – 8.30 ppm (m, 1 H, NH).

MS (DEI+/70 eV): m/z (%) = 213 (6) [M^+ + H], 212 (2), [M^+], 197 (1), 174 (4), 155 (100) [M^+ – $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 145 (18), 128 (12), 111 (9), 102 (17), 97 [M^+ – CO_2CH_3 – $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 57 (22) [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

2.14.7 (*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-3-methyl-2,3-dihydro-(1*H*)-4-pyrimidinon⁶⁸



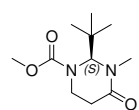
(*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-2,3-dihydro-(1*H*)-4-pyrimidinon (8.49 g, 40.0 mmol) wird unter Schutzgas in absolutem THF gelöst und auf –78 °C abekühlt. Zu der Lösung wird langsam *n*-BuLi (22 mL, 2.5 M in Hexan, 44.0 mmol) zugegeben, es wird 2 h bei –78 °C gerührt und anschließend wird Iodmethan (6.25 g, 44.0 mmol) zugegeben. Man lässt die Reaktionslösung auftauen und es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lösung (50 mL) abgebrochen, drei Mal mit Diethylether (100 mL) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch *iso*-Hexan/EtOAc (2:1) aufgereinigt.

Ausbeute: 6.11 g (67.5 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 132 – 135 °C (Lit: 133 °C)

$[\alpha]_D^{25}$: +231.0 °, $c = 0.17$, EtOAc; (Lit.: $[\alpha]_D^{25}$: +235 °, EtOAc).

- ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 0.93 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.08 (s, 3 H, N-CH₃), 3.82 (s, 3 H, O-CH₃), 5.15 – 5.34 (m, 2 H, CH-CO und CH-*t*-Bu), 7.20 – 7.40 ppm (m, 1 H, CH).
- MS (DEI+/70 eV): m/z (%) = 226 (2) [M^+], 207 (2), 193 (1), 174 (15), 169 (12) [M^+ – C(CH₃)₃], 142 (33), 111 (47), 97 (100) [M^+ – CH₃ – CO₂CH₃ – C(CH₃)₃], 71 (25), 57 (62) [C(CH₃)₃].

 2.14.8 (*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-3-methylperhydro-4-pyrimidinon⁶⁵ **68**


(*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-3-methyl-2,3-dihydro-(1*H*)-4-pyrimidinon (6.00 g, 26.0 mmol) und Pd/C (1.42 g, 5 % Pd auf C) werden in Ethylacetat (50 mL) und Essigsäure (1 mL) gelöst und bei 100 bar Wasserstoffdruck 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Pd/C wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.

Ausbeute: 5.91 g (99.5 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 89 – 93 °C (Lit.: 94 °C)

$[\alpha]_D^{25}$: +48.7 °, c = 0.51, CHCl₃; (Lit.: $[\alpha]_D^{25}$: +50.0 °, EtOAc).

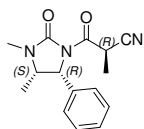
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 0.98 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.49 – 2.54 (m, 2 H, CH₂), 3.07 (s, 3 H, N-CH₃), 3.56 – 3.79 (m, 2 H, CH₂), 3.82 (s, 3 H, O-CH₃), 5.31 ppm (s, 1 H, CH-*t*-Bu).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ = 28.1, 29.8, 37.5, 39.0, 41.7, 52.8, 73.7, 167.1 ppm.

MS (DEI+/70 eV): m/z (%) = 229 (1) [M^+ + H], 197 (6), 183 (2), 172 (12), 171 (100) [M^+ – C(CH₃)₃], 157 (90) [M^+ + H – C(CH₃)₃ – CH₃], 117 (86), 103 (42), 85 (89), 71 (28), 55 (22), 42 (31).

2.15 Enantioselektive Synthesen unter Zuhilfenahme chiraler Auxiliare

2.15.1 (2*R*,4*S*,5*R*)-3-(3,4-Dimethyl-2-oxo-5-phenylimidazolidin-1-yl)-2-methyl-3-oxopropionitrile



Allgemeine Arbeitsvorschrift V;

(4*R*,5*S*)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-3-oxo-propionitril-yl-imidazolidin-2-on **66** (10.0 g, 38.9 mmol) in 100 mL absolutem THF, LDA-Lösung (20 mL, 2.00 M in THF, 40 mmol) und Iodmethan (5.96 g, 42.0 mmol); 100 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung. Nach Extraktion und Entfernen des Lösungsmittels Trocknung im Feinvakuum. Das Produkt wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.99 g (66.3 %) farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 112 - 113 °C.

$[\alpha]_D^{25}$: -63.68° , $c = 0.025$, Aceton.

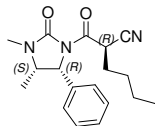
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3267$ w, 3039 w, 3007 w, 2975 w, 2930 w, 2909 w, 2859 w, 2360 w, 2341 w, 2263 w, 1708 vs, 1692 vs, 1493 w, 1476 w, 1428 s, 1394 s, 1333 w, 1317 m, 1256 m, 1234 m, 1202 m, 1171 w, 1078 w, 1028 w, 994 w, 938 w, 924 w, 874 w, 810 w, 784 w, 755 w, 733 w, 697 m, 684 w, 624 w, 585 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.82$ (d, $^3J = 6.64$ Hz, 3 H, CH-CH_3), 1.52 (d, $^3J = 7.19$ Hz, 3 H, NC-CH-CH_3), 2.86 (s, 3 H, CH_3), 3.93 – 3.97 (m, 1 H, CH-CH_3), 5.01 (q, $^3J = 7.19$ Hz, NC-CH-CH_3), 5.30 (d, $^3J = 8.75$ Hz, 1 H, $\text{CH-CH}_{\text{arom}}$), 7.16 – 7.37 ppm (m, 5 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 14.8, 28.2, 31.7, 54.0, 57.8, 59.5, 117.9, 126.9, 128.6, 128.8, 135.3, 154.6, 164.8$ ppm.

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 272 (26) [$M^+ + \text{H}$], 271 (55) [M^+], 256 (31), 244 (3), 190 (21), 189 (50) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{NO}$], 133 (19), 132 (100) [$M^+ - \text{CH}_3 - \text{CNO} - \text{C}_4\text{H}_4\text{NO}$], 117 (25), 91 (32), 77 (49) [C_6H_5], 57 (41).

2.15.2 (2*R*,4*S*,5*R*)-2-(3,4-Dimethyl-2-oxo-5-phenylimidazolidin-1-carbonyl)hexannitrile

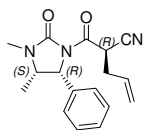


Allgemeine Arbeitsvorschrift V;

(4*R*,5*S*)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-3-oxo-propionitril-yl-imidazolidin-2-on **66** (2.57 g, 10.0 mmol) in 50 mL absolutem THF, LDA-Lösung (5.5 mL, 2.00 M in THF, 11 mmol) und Iodbutan (2.02 g, 11.0 mmol); 50 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung. Nach Extraktion und Entfernen des Lösungsmittels Trocknung im Feinvakuum bei 60 °C.

Ausbeute: kein Umsatz feststellbar (Kontrolle per ¹H-NMR)

2.15.3 (2*R*,4*S*,5*R*)-2-Allyl-3-(3,4-dimethyl-2-oxo-5-phenylimidazolidin-1-yl)-3-oxopropionitrile

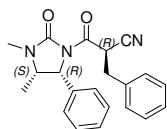


Allgemeine Arbeitsvorschrift V;

(4*R*,5*S*)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-3-oxo-propionitril-yl-imidazolidin-2-on **66** (2.57 g, 10.0 mmol) in 50 mL absolutem THF, LDA-Lösung (5.5 mL, 2.00 M in THF, 11 mmol) und Allylbromid (1.33 g, 11.0 mmol); 50 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung. Nach Extraktion und Entfernen des Lösungsmittels Trocknung im Feinvakuum bei 60 °C.

Ausbeute: kein Umsatz feststellbar (Kontrolle per ¹H-NMR)

2.15.4 (2*R*,4*S*,5*R*)-2-Benzyl-3-(3,4-dimethyl-2-oxo-5-phenylimidazolidin-1-yl)-3-oxopropionitrile

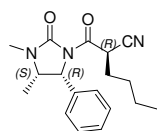


Allgemeine Arbeitsvorschrift V;

(4*R*,5*S*)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-3-oxo-propionitril-yl-imidazolidin-2-on **66** (2.57 g, 10.0 mmol) in 50 mL absolutem THF, LDA-Lösung (5.5 mL, 2.00 M in THF, 11 mmol) und Benzylbromid (1.88 g, 11.0 mmol); 50 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung. Nach Extraktion und Entfernen des Lösungsmittels Trocknung im Feinvakuum bei 80 °C.

Ausbeute: kein Umsatz feststellbar (Kontrolle per $^1\text{H-NMR}$)

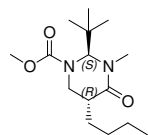
2.15.5 (2*R*,4*S*,5*R*)-2-(3,4-Dimethyl-2-oxo-5-phenylimidazolidin-1-carbonyl)hexannitrile



(4*R*,5*S*)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-3-oxo-propionitril-yl-imidazolidin-2-on **66** (10.0 g, 38.9 mmol) werden unter Schutzgas in 100 mL absolutem THF vorgelegt. Unter Eiskühlung wird *n*-Butyllithium (16 mL, 2.5 M in Hexan, 43 mmol) zugegeben und es wird für 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wird Iodbutan (7.73 g, 42.0 mmol), für 4 h auf 75 °C erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: > 1 % monoalkyliertes **66** (per GC-MS)

2.15.6 (2*S*,5*R*)-5-Butyl-2-*tert*-butyl-1-carbomethoxy-3-methylperhydro-4-pyrimidinon⁶⁵ **69a**



Unter Schutzatmosphäre wird frisch destilliertes Diisopropylamin (2.63 g, 26.0 mmol) in absolutem THF (100 mL) gelöst, auf –20 °C gekühlt, langsam mit *n*-BuLi (10.4 mL, 2.5 M in Hexan 26.0 mmol) versetzt und 30 min bei –20 °C gerührt. Die Lösung wird auf –78 °C gekühlt und anschließend wird (*S*)-2-*tert*-Butyl-1-carbomethoxy-3-methylperhydro-4-pyrimidinon **68** (5.71 g, 25.0 mmol) in absolutem THF (50 mL) langsam zugetropft. Es wird noch 1 h bei –78 °C gerührt, bevor *n*-Butyliodid (5.29 g, 28.8 mmol) langsam zugegeben wird. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei –78 °C gerührt und anschließend wird die Reaktion mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (50 mL) abgebrochen. Es wird zwei Mal mit Dichlormethan (100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch *iso*-Hexan/EtOAc (3:2) aufgereinigt.

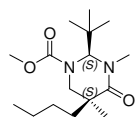
Ausbeute: 5.33 g (75.1 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 79 – 81 °C (Lit.: 80.5 °C)

$[\alpha]_D^{25}$: +25.1 °, $c = 0.50$, CHCl_3 ; (Lit.: $[\alpha]_D^{25}$: +26.7 °, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$	(CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.83$ (t, $^3J = 7.12$ Hz, 3 H, CH_3), 0.98 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 – 1.47 (m, 4 H, CH_2), 1.71 – 1.78 (m, 2 H, CH_2), 2.44 – 2.50 (m, 1 H, CH), 3.08 (s, 3 H, N- CH_3), 3.61 (dd, $^2J = 13.42$ Hz, $^3J = 3.22$ Hz, 1 H, CH_2), 3.82 (s, 3 H, O- CH_3), 3.85 (dd, $^2J = 13.42$ Hz, $^3J = 6.79$ Hz, 1 H, CH_2), 5.89 ppm (s, 1 H, $\text{CH-}t\text{-Bu}$).
MS	(DEI+/70 eV): m/z (%) = 285 (1) [$M^+ + \text{H}$], 284 (1) [$M^+ + \text{H}$], 228 (19), 227 (90) [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 171 (25), 157 (37), 141 (8), 111 (39), 85 (100) [$\text{C}_2\text{HN}_2\text{O}_2$], 69 (13), 55 (30).

2.15.7 (2*S*,5*S*)-5-Butyl-2-*tert*-butyl-1-carbomethoxy-3,5-dimethylperhydro-4-pyrimidinon⁶⁵ **69b**



Unter Schutzatmosphäre wird frisch destilliertes Diisopropylamin (2.02 g, 20.0 mmol) in absolutem THF (75 mL) gelöst, auf -20 °C gekühlt, langsam mit *n*-BuLi (8.0 ml, 2.5 M in Hexan, 20.0 mmol) versetzt und 30 min bei -20 °C gerührt. Anschließend wird (2*S*,5*R*)-5-Butyl-2-*tert*-butyl-1-carbomethoxy-3-methylperhydro-4-pyrimidinon **69a** (5.21 g, 18.3 mmol) in absolutem THF (50 mL) langsam zugetropft. Es wird noch 1 h bei -20 °C gerührt und anschließend die Temperatur auf -78 °C gesenkt, bevor Methyljodid (3.12 g, 22.0 mmol) und DMPU (2.56 g, 20.0 mmol) langsam zugegeben wird. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei -78 °C gerührt und anschließend wird die Reaktion mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (50 mL) abgebrochen. Es wird zwei Mal mit Dichlormethan (100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch *iso*-Hexan/EtOAc (10:1) aufgereinigt.

Ausbeute: 4.48 g (82.1 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 101 – 102 °C (Lit: 104 °C)

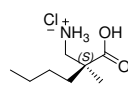
$[\alpha]_D^{25}$: +11.2 °, $c = 0.25$, CHCl_3 ; (Lit.: $[\alpha]_D^{25}$: +12.6 °, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.83$ (t, $^3J = 7.26$ Hz, 3 H, CH_3), 0.98 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.12 – 1.46 (m, 7 H, CH_2 und CH_3), 1.67 – 1.79 (m, 2 H, CH_2), 3.09 (s, 3 H, N- CH_3), 3.41 (d,

$^2J = 13.67$ Hz, 1 H, CH₂), 3.68 (d, $^2J = 13.67$ Hz, 1 H, CH₂), 3.82 (s, 3 H, O-CH₃), 5.90 ppm (s, 1 H, CH-*t*-Bu).

MS (DEI+/70 eV): m/z (%) = 299 (1) [$M^+ + H$], 283 (11) [$M^+ - CH_3$], 242 (8), 241 (100) [$M^+ - C(CH_3)_3$], 213 (12), 183 (7), 157 (6), 128 (4), 111 (5), 88 (6), 57 (3) [$C(CH_3)_3$].

2.15.8 (*S*)-(+)-2-Aminomethyl-2-methylhexansäurehydrochlorid⁶⁵ **70**

 (2*S*,5*S*)-5-Butyl-2-*tert*-butyl-1-carbomethoxy-3,5-dimethylperhydro-4-pyrimidinon **69b** (4.48 g, 15.0 mmol) werden in 8 N HCl suspendiert (50 mL) und in einem Stahlautoklaven 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird drei Mal mit Ethylacetat (50 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wird konzentriert, das Wasser am Rotationsverdampfer abgezogen und der weiße Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Die mit Methylammoniumchlorid verunreinigte β -Aminosäure wird ohne weitere Aufreinigung über eine Ionenaustauschchromatographie zum chiralen Aminoalkohol reduziert (vgl. D.2.16.1).

Ausbeute: 1.53 g (63.3 %) farbloser Feststoff

$[\alpha]_D^{25}$: +5.1 °, $c = 0.15$, H₂O; (Lit.: $[\alpha]_D^{25}$: +7.0 °, H₂O).

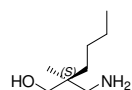
¹H-NMR (D₂O, 600 MHz): $\delta = 0.83$ (t, $^3J = 7.13$ Hz, 3 H, CH₃), 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.13 – 1.46 (m, 6 H, CH₂), 2.81 (d, $^2J = 12.61$ Hz, 1 H, N-CH₂), 3.09 ppm (d, $^2J = 12.61$ Hz, 1 H, N-CH₂).

¹³C-NMR (D₂O, 151 MHz): $\delta = 14.0, 21.0, 22.6, 26.2, 37.1, 45.1, 46.2, 183.2$ ppm.

MS (DEI+/70 eV): m/z (%) = 160 (1) [$M^+ + H$], 114 (11) [$M^+ - CO_2H$], 99 (17), 98 (34), 85 (45), 84 (100) [C₆H₁₂], 69 (15), 68 (13), 55 (16), 54 (23), 43 (5), 40 (15).

2.16 Synthese enantiomerenreiner 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole

2.16.1 (S)-(+)-2-Aminomethyl-2-methylhexan-1-ol **71**



Lithiumaluminiumhydrid (1.00 g, 26.4 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. (S)-(+)-2-Aminomethyl-2-methylhexansäurehydrochlorid **70** (1.50 g, 9.42 mmol), suspendiert in absolutem Diethylether, wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 n Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

Ausbeute: 309 mg (22.6 %) farblose Flüssigkeit.

n_D^{20} : 1.461

$[\alpha]_D^{25}$: +2.31 °, $c = 0.02$, EtOH

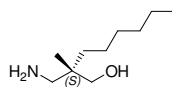
Siedepunkt: 87 – 91 °C bei $1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3299$ w, 2954 s, 2928 vs, 2858 s, 1599 w, 1466 m, 1378 m, 1137 vw, 1088 vs, 928 m, 903 m, 859 m, 727 m, 569 w cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.79 - 0.81$ (m, 3H, CH₃), 0.89 (t, ³J = 7.09 Hz, 3 H, CH₃), 1.16 – 1.33 (m, 6 H, CH₂), 2.62 – 2.80 (m, 4 H, CH₂-NH₂), 3.49 – 3.55 ppm (m, 2 H, CH₂-OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.1, 19.8, 23.6, 25.6, 34.7, 37.3, 51.7, 72.6$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 154 (25) [M^+ + „C“], 128 (11) [M^+ – OH], 112 (22) [M^+ – OH – NH₂], 98 (14), 71 (71), 70 (100) [M^+ – CH₂OH – CH₂NH₂], 58 (49), 56 (19), 43 (23).

2.16.2 (S)-(+)-2-Aminomethyl-2-methyloctan-1-ol **64a**


Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) wird unter Schutzatmosphäre in absolutem Diethylether (50 mL) vorgelegt. (S)-(+)-2-Cyano-2-methylhexansäure **63** (3.67 g, 20.0 mmol) in absolutem Diethylether (50 mL) wird langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen und das Reaktionsgemisch mit 2 N Natronlauge (25 mL) stark basisch gestellt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether an einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Destillation.

Ausbeute: 1.11 g (32.1 %) farblose Flüssigkeit.

n_D^{20} : 1.465

$[\alpha]_D^{25}$: 1.89°, $c = 0.25$, EtOH

Siedepunkt: 74 – 76 °C bei $1.2 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3296$ w, 2956 s, 2925 vs, 2856 s, 2360 w, 2342 w, 1466 m, 1378 m, 1040 w, 938 w, 846 w, 726 w cm^{-1} .

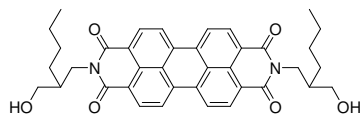
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.78 - 0.81$ (m, 3H, CH_3), 0.86 – 0.89 (m, 3 H, CH_3), 1.18 – 1.33 (m, 8 H, CH_2), 2.71 (d, $^3J = 12.12$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 2.78 (d, $^3J = 12.12$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$) 3.51 – 3.56 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 19.8, 22.6, 23.4, 30.3, 31.9, 34.9, 37.3, 51.7, 72.6$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 184 (52) [M^+ + „C“], 142 (37) [M^+ – CH_2OH], 114 (64) [M^+ + H – CH_2OH – CH_2NH_2], 71 (100) [C_5H_{11}], 58 (22), 44 (15).

2.17 Synthese symmetrischer Perylenbisimide aus racemischen 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen

2.17.1 *N,N'*-Bis-(2-hydroxymethylhexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **52**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminoethylhexan-1-ol (262 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die

Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss für 4 h in Kaliumcarbonatlösung (10 Gew-%) ausgekocht, nach dem Abkühlen der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 195 mg (62.9%) dunkelroter glänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.05

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3457 m, 2955 m, 2928 s, 2859 m, 2360 w, 2341 w, 1689 s, 1641 vs, 1592 vs, 1575 s, 1507 w, 1443 m, 1402 m, 1341 s, 1248 m, 1168 m, 1168 m, 1128 w, 1017 w, 973 w, 856 w, 808 m, 744 m, 636 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (t, 3J = 7.22 Hz, 6 H, CH_3), 1.38 – 1.62 (m, 12 H, CH_2), 1.97 (s, br., 2 H, OH), 2.14 – 2.19 (m, 2 H, CH), 3.49 (dd, 3J = 2.84 Hz, 2J = 12.43 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.55 (dd, 3J = 2.84 Hz, 2J = 12.43 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.16 – 4.28 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 8.64 (d, 3J = 7.57 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.71 ppm (d, 3J = 7.57 Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = Die Sättigungskonzentration ist für eine Messung zu klein.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.39).

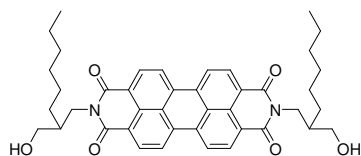
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{exc} = 490, E₄₉₀ = 0.1724 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 619 (41) [M⁺ + H], 618 (100) [M⁺], 600 (19), 543 (9), 506 (26), 505 (39) [M⁺ + 2 H - C₇H₁₅O], 504 (20), 418 (23), 405 (41), 404 (75) [M⁺ + 2 H - C₇H₁₅O - C₆H₁₃O], 390 (78) [M⁺ + 2 H - 2 x C₇H₁₅O], 373 (22), 320 (9), 275 (8), 128 (10), 55 (13), 44 (15).

HRMS (C₃₈H₃₈N₂O₆): Ber. *m/z* : 618.2730
 Gef. *m/z* : 618.2735
 Δ = 1.0 mmu.

2.17.2 *N,N'*-Bis-(2-hydroxymethyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **54**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminoethylhexan-1-ol (319 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 199 mg (59.1 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.18

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3455 m, 2957 s, 2929 s, 2859 m, 2361 w, 2342 w, 1689 s, 1641 vs, 1592 vs, 1577 s, 1507 w, 1444 m, 1402 m, 1341 s, 1248 m, 1168 m, 1169 m, 1128 w, 1017 w, 974 w, 856 w, 808 m, 744 m, 638 vw cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.79 – 0.87 (m, 6 H, CH₃), 1.38 – 1.62 (m, 12 H, CH₂), 1.97 (s, br., 2 H, OH), 2.14 – 2.19 (m, 2 H, CH), 3.49 (dd, ³J = 2.84 Hz, ²J = 12.43 Hz, 2 H,

CH₂-N), 3.55 (dd, ³J = 2.84 Hz, ²J = 12.43 Hz, 2 H, CH₂-N), 4.16 – 4.28 (m, 4 H, CH₂-OH), 8.64 (d, ³J = 7.57 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.71 ppm (d, ³J = 7.57 Hz, 4 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 19.6, 22.7, 23.4, 30.3, 31.9, 36.1, 40.8, 44.8, 66.4, 122.9, 123.0, 123.2, 129.3, 132.0, 134.8, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.39).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{exc} = 490, E₄₉₀ = 0.1838 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

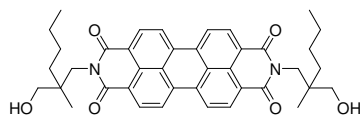
MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 675 (48) [M⁺ + H], 674 (100) [M⁺], 658 (21), 644 (16), 533 (42) [M⁺ + 2 H - C₉H₁₉O], 516 (14), 429 (19), 418 (17), 405 (31), 404 (52) [M⁺ + 2 H - C₉H₁₉O - C₈H₁₇O], 392 (26), 391 (46), 390 (67) [M⁺ + 2 H - 2 x C₉H₁₉O], 345 (15), 71 (16), 69 (16), 57 (19), 55 (15).

HRMS (C₄₂H₄₆N₂O₆): Ber. m/z : 674.3356

Gef. m/z : 674.3353

Δ = 0.2 mmu

2.17.3 N,N'-Bis-(2-hydroxymethyl-2-methylhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **53**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminomethyl-2-methylhexan-1-ol (291 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion

wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 10:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 211 mg (65.1 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.12

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3512 m, 2955 m, 2930 m, 2858 m, 2361 m, 2342 m, 1693 vs, 1648 vs, 1593 vs, 1577 m, 1507 w, 1439 w, 1403 m, 1368 m, 1336 vs, 1248 w, 1155 w, 1117 w, 1049 w, 966 w, 873 w, 850 w, 810 m, 794 w, 772 w, 745 m, 651 w, 588 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (s, 3 H, CH_3), 0.95 (t, $^3J = 7.08$ Hz, 6 H, CH_3), 1.25 – 1.53 (m, 12 H, CH_2), 3.16 – 3.22 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.16 (d, $^2J = 13.90$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.25 (d, $^2J = 13.90$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 8.64 (d, $^3J = 8.07$ Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.71 ppm (d, $^3J = 8.07$ Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = Die Sättigungskonzentration ist für eine Messung zu klein.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.39).

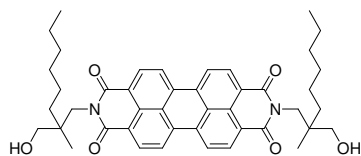
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.1902 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 647 (42) [$M^+ + \text{H}$], 646 (100) [M^+], 616 (60), 586 (7), 531 (10), 519 (22) [$M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 505 (11), 444 (8), 419 (13), 418 (40) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$], 404 (84) [$M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 390 (50) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 373 (17), 345 (15), 320 (7), 275 (6), 124 (5), 55 (18).

HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$):
 Ber. m/z : 646.3043
 Gef. m/z : 646.3046
 $\Delta = 0.9 \text{ mmu}$

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ (646.8):
 Ber. C: 74.28, H: 6.55, N: 4.33;
 Gef. C: 73.44, H: 6.47, N: 4.26.

2.17.4 *N,N'*-Bis-(2-hydroxymethyl-2-methyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **55**


Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminomethyl-2-methyloctan-1-ol (347 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 40:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 178 mg (50.6 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.22

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3512 m, 3466 m, 3094 vw, 2954 m, 2927 s, 2855 m, 1693 s, 1643 vs, 1593 s, 1577 m, 1536 vw, 1504 vw, 1462 w, 1440 m, 1403 m, 1369 m, 1335 s, 1254 m, 1218 vw, 1178 vw, 1158 w, 1119 vw, 1099 vw, 1051 w, 966 vw, 852 w, 809 m, 796 w, 769 vw, 743 w, 651 w, 588 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 – 0.93 (m, 12 H, CH_3), 1.23 – 1.47 (m, 10 H, CH_2), 3.15 – 3.23 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.92 (s, br., 1 H, OH), 3.97 – 4.01 (m, 2 H, OH), 4.15 (d, $^2J = 13.89$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.24 (d, $^2J = 13.89$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 8.58 – 8.69 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 19.6, 22.7, 23.4, 30.3, 31.9, 36.1, 40.8, 44.8, 66.4, 122.9, 123.0, 123.2, 129.3, 132.0, 134.8, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.39).

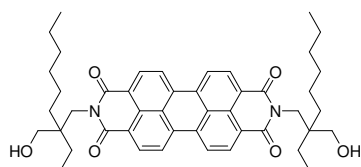
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.1795$ cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 703 (14) [$M^+ + H$], 702 (35) [M^+], 672 (55) [$M^+ + H - CH_3O$], 642 (21), 569 (9), 560 (10), 546 (16), 530 (17), 517 (12), 444 (11), 419 (10), 418 (39) [$M^+ + 2 H - 2 \times C_9H_{19}O$], 405 (44), 404 (100) [$M^+ + 2 H - C_9H_{11}O - C_{10}H_{21}O$], 390 (61) [$M^+ + 2 H - 2 \times C_{10}H_{21}O$], 373 (17), 275 (5), 83 (3), 69 (11).

HRMS (C₄₄H₅₀N₂O₆): Ber. m/z : 702.3669
 Gef. m/z : 702.3671
 Δ = 0.8 mmu

2.17.5 *N,N'*-Bis-(2-hydroxymethyl-2-ethyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **56**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminomethyl-2-ethyloctan-1-ol (347 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem

Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 240 mg (65.3 %) metallic-oranger Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.49

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3494 m, 2983 s, 2945 s, 2882 s, 1698 s, 1644 s, 1592 s, 1578 s, 1446 w, 1417 m, 1369 m, 1348 s, 1258 m, 1163 w, 1142 w, 1060 w, 1027 w, 852 w, 821 w, 805 w, 578 w cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.85-0.91 (m, 12 H, CH₃), 1.24-1.31 (m, 20 H, CH₂), 1.45-1.48 (m, 4 H, CH₂), 3.26 (s, 4 H, CH₂-N), 4.10 (s, 2 H, OH), 4.21 (m, 4 H, CH₂-OH), 8.64 ppm (d, ³J = 7.89 Hz, 8 H, CH_{arom.}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 22.9, 30.3, 32.2, 43.1, 123.1, 123.5, 132.1, 134.8, 164.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 460 (18200), 490 (49200), 528 \text{ nm} (86400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534 (1.00), 576 \text{ nm} (0.38)$.

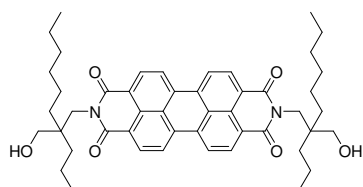
Fluoreszenzquantenausbeute:

($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 490, E_{490} = 0.1341 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%) = 731 (46) [$M^+ + \text{H}$], 730 (78) [M^+], 701 (29), 700 (55) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 670 (7) [$M^+ - 2 \text{ CH}_2\text{OH}$], 574 (12), 573 (13), 562 (14), 561 (33), 560 (10) [$M^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}$], 544 (9), 530 (9), 419 (20), 418 (59) [$M^+ - 2 \text{ C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$], 417 (14), 406 (16), 405 (56), 404 (100) [$M^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}$], 403 (18), 392 (21), 391 (50), 390 (51) [$M^+ - 2 \text{ C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}$], 373 (16), 346 (9), 345 (14), 83 (13), 70 (11), 69 (20), 55 (31), 43 (15), 41 (17).

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_6$ (730.4):	Ber.	C 75.59,	N 3.83,	H 7.45;
	Gef.	C 75.42,	N 3.75,	H 7.54.

2.17.6 *N,N'*-Bis-(2-hydroxymethyl-2-propyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **57**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminomethyl-2-propyloctan-1-ol (402 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem

Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 30:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als zweite, intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 270 mg (71.5 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

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

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3492 m, 2982 s, 2943 s, 2881 s, 1697 s, 1642 s, 1590 s, 1577 s, 1445 w, 1415 m, 1367 m, 1347 s, 1258 m, 1163 w, 1141 w, 1058 w, 1027 w, 851 w, 821 w, 804 w, 577 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.89-0.92 (m, 12 H, CH_3), 1.25-1.30 (m, 24 H, CH_2), 1.45-1.48 (m, 4 H, CH_2), 3.22 (s, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.02 (s, 2 H, OH), 4.19 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 8.66 ppm (d, $3J = 7.89$ Hz, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.7, 22.9, 30.3, 32.2, 43.1, 123.1, 123.5, 132.1, 134.8, 164.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460 (18200), 490 (49300), 528 nm (86500 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534 (1.00), 576 nm (0.38).

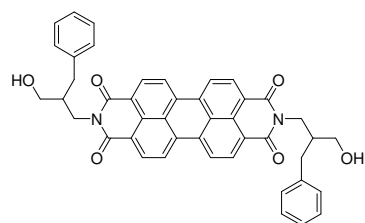
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.2457 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 759 (42) [$M^+ + \text{H}$], 758 (80) [M^+], 729 (32), 728 (58) [$M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 698 (9), 587 (14), 575 (31) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$], 418 (47) [$M^+ - 2 \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}$], 405 (56), 404 (100) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}$], 392 (24), 391 (51), 390 (61) [$M^+ - 2 \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$], 83 (14), 69 (35), 56 (34), 55 (51), 41 (30).

$\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_6$ (758.4):	Ber.	C 75.96,	N 3.69,	H 7.70;
	Gef.	C 74.38,	N 3.59,	H 7.71.

2.17.7 *N,N'*-Bis-(2-benzyl-3-hydroxypropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **61**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminomethyl-3-phenylpropan-1-ol **60** (328 mg, 2.00 mmol)

und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 181 mg (52.7 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.42

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3474 br, 2921 w, 1687 s, 1638 vs, 1590 s, 1573 m, 1494 w, 1434 w, 1401 m, 1338 s, 1247 m, 1171 m, 1128 w, 1020 m, 959 w, 849 w, 808 vs, 791 m, 742 s, 695 s, 631 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 2.35 – 2.37 (m, 2 H, CH), 2.86 – 2.95(m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 4.19 – 4.22(m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.32 – 4.36(m, 4 H, N- CH_2), 7.17 – 7.34(m, 10 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.65 – 8.73(m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 19.6, 22.7, 23.4, 30.3, 31.9, 36.1, 40.8, 44.8, 66.4, 122.9, 123.0, 123.2, 129.3, 132.0, 134.8, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 578 nm (0.39).

Fluoreszenzquantenausbeute:

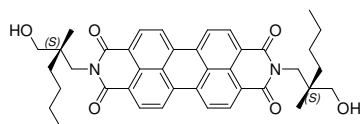
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.1841 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%) = 686 (3) [M^+], 668 (18), 577 (100) [$M^+\text{-C}_6\text{H}_7\text{O}_2$], 560 (34), 559 (78), 547 (12), 521 (13), 443 (31), 429 (33), 129, (16), 117 (12), 91 (17), 57 (13).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$):
 Ber. m/z : 686.2417
 Gef. m/z : 686.2411
 $\Delta = 0.1 \text{ mmu}$

2.18 Synthese symmetrischer chiraler Perylenbisimide aus Alkyl-2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen

2.18.1 *N,N'*-Bis-[(2*S*)-hydroxymethyl-2-methylhexyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **72**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*S*)-(+)-2-Aminomethylhexan-1-ol **64b** (291 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion

wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feinem Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 10:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 169 mg (52.3 %) rot-metallisch glänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.12

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3513 m, 3467 m, 2954 m, 2927 s, 2854 m, 1694 s, 1644 vs, 1593 s, 1578 m, 1536 vw, 1504 w, 1463 w, 1440 m, 1402 m, 1369 m, 1335 s, 1254 m, 1219 vw, 1178 vw, 1158 w, 1119 vw, 1098 vw, 1051 w, 966 vw, 852 w, 808 m, 796 w, 768 vw, 744 w, 651 w, 588 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (s, 3 H, CH_3), 0.95 (t, $^3J = 7.11$ Hz, 6 H, CH_3), 1.23 – 1.52 (m, 12 H, CH_2), 3.15 – 3.22 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.16 (d, $^2J = 13.41$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.24 (d, $^2J = 13.41$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 8.64 (d, $^3J = 7.98$ Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.71 ppm (d, $^3J = 7.98$ Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): Die Sättigungskonzentration ist für eine Messung zu klein.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 536 (1.00), 577 \text{ nm} (0.39)$.

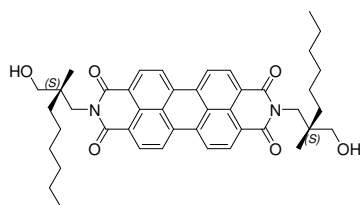
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490, E_{490} = 0.1965 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 647 (39) [$M^+ + \text{H}$], 646 (100) [M^+], 616 (47), 586 (7), 531 (10), 519 (22) [$M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 505 (15), 444 (11), 419 (12), 418 (40) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$], 404 (79) [$M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 390 (49) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 373 (21), 345 (15), 275 (7), 124 (9), 55 (12).

HRMS (C₄₀H₄₂N₂O₆): Ber. m/z : 646.3043
 Gef. m/z : 646.3031
 $\Delta = -0.7 \text{ mmu}$

2.18.2 *N,N'*-Bis-[(2*S*)-hydroxymethyl-2-methyloctyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **73**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*S*)-(+)-2-Aminomethyloctan-1-ol **64b** (347 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feinem Kieselgel mit dem Laufmittelmisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 237 mg (67.4 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.32

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3512 \text{ m}, 3466 \text{ m}, 3094 \text{ vw}, 2954 \text{ m}, 2927 \text{ s}, 2855 \text{ m}, 1693 \text{ s}, 1643 \text{ vs}, 1593 \text{ s}, 1577 \text{ m}, 1536 \text{ vw}, 1504 \text{ vw}, 1462 \text{ w}, 1440 \text{ m}, 1403 \text{ m}, 1369 \text{ m}, 1335 \text{ s}, 1254 \text{ m}, 1218$

vw, 1178 vw, 1158 w, 1119 vw, 1099 vw, 1051 w, 966 vw, 852 w, 809 m, 796 w, 769 vw, 743 w, 651 w, 588 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 – 0.93 (m, 12 H, CH_3), 1.23 – 1.47 (m, 10 H, CH_2), 3.15 – 3.23 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.97 – 4.01 (m, 2 H, OH), 4.15 (d, 2J = 13.89 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.24 (d, 2J = 13.89 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 8.58 – 8.69 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 19.6, 22.7, 23.4, 30.3, 31.9, 36.1, 40.8, 44.8, 66.4, 122.9, 123.0, 123.2, 129.3, 132.0, 134.8, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.39).

Fluoreszenzquantenausbeute:

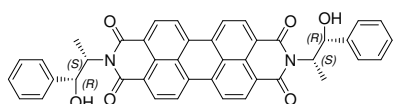
(CHCl_3 , λ_{exc} = 490, E_{490} = 0.1651 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 703 (27) [M^+ + H], 702 (42) [M^+], 672 (79) [M^+ + H – CH_3O], 642 (23), 569 (9), 560 (12), 546 (16), 530 (19), 517 (18), 444 (8), 419 (11), 418 (33) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}$], 405 (41), 404 (100) [M^+ + 2 H – $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$ – $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$], 390 (61) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$], 373 (17), 320 (6), 275 (5), 83 (7), 69 (14).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 702.3669
 Gef. m/z : 702.3662
 Δ = -0.2 mmu

$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$ (702.9): Ber. C: 75.19, H: 7.17, N: 3.99;
 Gef. C: 75.77, H: 7.25, N: 4.09.

2.18.3 *N,N'*-Bis-[(1*S*,2*R*)-1-methyl-2-hydroxy-2-phenylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **74**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), L-Norephedrin (302 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g)

werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feinem Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 40:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 237 mg (72.1 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.42

IR(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3608 w, 3449 m, 3354 m, 3066 vw, 2984 w, 2945 vw, 2882 vw, 2360 w, 2341 w, 1691 vs, 1648 vs, 1634 vs, 1591 vs, 1573 s, 1506 vw, 1496 vw, 1484 vw, 1438 m, 1402 s, 1381 m, 1336 vs, 1244 m, 1177 m, 1148 w, 1127 w, 1092 w, 1068 w, 1048 m, 996 vw, 973 w, 956 vw, 859 w, 836 w, 810 m, 795 w, 759 w, 742 m, 698 w, 667 vw, 646 vw, 593 vw cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.42 (s, br., 2 H, OH), 1.61 (d, ³J = 7.06 Hz, 6 H, CH₃), 5.34 (d, ³J = 4.40 Hz, 2 H, CH-OH), 5.59 (dq, ³J = 4.40 Hz, ³J = 7.06 Hz, 2 H, CH-N), 7.17 – 7.21 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.30 (t, ³J = 7.51 Hz, 4 H, CH_{arom}), 7.51 (d, ³J = 7.30 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.53 (d, ³J = 8.05 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.63 ppm (d, ³J = 8.05 Hz, 4 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 12.0, 55.9, 75.9, 123.2, 126.2, 127.6, 128.2, 129.2, 131.7, 131.8, 134.6, 142.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.60), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 537 (1.00), 580 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{exc} = 490, *E*₄₉₀ = 0.1721 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

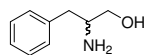
MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 659 (1) [*M*⁺ + H], 658 (1) [*M*⁺], 640 (1), 624 (3) [*M*⁺ – 2 x OH], 552 (21), 551 (29), [*M*⁺ – C₇H₇O], 538 (12), 525 (20), 509 (8), 447 (25), 446 (100) [*M*⁺ + 2 H – 2 x C₇H₇O], 418 (51), 390 (38) [*M*⁺ + 2 H – 2 x C₉H₁₁O], 373 (20), 345 (17), 320 (8), 275 (9), 105 (11), 77 (10) [C₆H₅].

HRMS (C₄₂H₃₀N₂O₆): Ber. m/z : 658.2104
 Gef. m/z : 658.2112
 Δ = 1.3 mmu

C₄₂H₃₂N₂O₇ · H₂O (676.2): Ber. C: 74.54, H: 4.77, N: 4.14;
 Gef. C: 74.81, H: 4.72, N: 4.14.

2.19 Synthese von reduzierten Aminosäuren

2.19.1 2-Amino-3-phenylpropan-1-ol; DL-Phenylalaninol



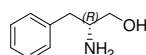
Lithiumaluminiumhydrid (1.5 g, 40 mol) wird unter Schutzatmosphäre in 100 mL absolutem THF suspendiert. Hierzu wird DL-Phenylalanin (2.5 g, 15 mmol) Portionsweise zugegeben und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird mit 30 mL 2 N Natronlauge abgebrochen und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 0.91 g (40 %) braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.83 (s br, 1 H, OH), 2.44 - 2.48 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.71 - 2.74 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.03 - 3.07 (m, 1H, CH), 3.30 - 3.33 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-Phenyl}$), 3.56 - 3.59 (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-Phenyl}$), 7.11 - 7.25 ppm (m, 5 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 40.9, 54.2, 66.3, 126.4, 128.6, 129.2, 138.6 ppm.

2.19.2 (R)-(+)-2-Amino-3-phenylpropan-1-ol; D-Phenylalaninol⁶⁹



Lithiumaluminiumhydrid (1.5 g, 40 mol) wird unter Schutzatmosphäre in 100 mL absolutem THF suspendiert. Hierzu wird D-Phenylalanin (2.5 g, 15 mmol) Portionsweise zugegeben und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird mit 15 mL 2 N Natronlauge abgebrochen und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt.

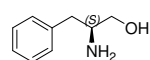
Ausbeute: 0.80 g (35 %) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 92-94 °C (Lit: 93-95 °C).

$[\alpha]_D^{25}$ +22.6°, c = 0.85, 1 M HCl (Lit: +23.0, c = 1.2, 1 M HCl).

- ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.83 (s br, 1 H, OH), 2,48 (dd, ²*J* = 13.5 Hz, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, CH₂-OH), 2.73 (dd, ²*J* = 13.5 Hz, ³*J* = 5.4 Hz, 1 H, CH₂-OH), 3.04 – 3.09 (m, 1H, CH), 3.32 (dd, ²*J* = 10.6 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, 1 H, CH₂-Phenyl), 3.57 (dd, ²*J* = 10.6 Hz, ³*J* = 3.9 Hz, 1 H, CH₂-Phenyl), 7.12 – 7.25 ppm(m, 5 H, CH_{arom}).
- ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 40.9, 54.2, 66.3, 126.4, 128.6, 129.2, 138.5ppm.

2.19.3 (S)-(-)-2-Amino-3-phenylpropan-1-ol; L-Phenylalaninol⁶⁹



Lithiumaluminiumhydrid (5.70 g, 150 mol) wird unter Schutzatmosphäre in 150 mL absolutem THF suspendiert. Hierzu wird L-Phenylalanin (10.0 g, 60.5 mmol) Portionsweise zugegeben und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird mit 30 mL 2 N Natronlauge abgebrochen und dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und der Diethylether anschließend mit einem Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 7.70 g (85 %) farbloser Feststoff.

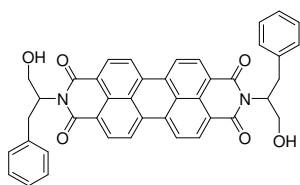
Schmelzpunkt: 92-94 °C (Lit: 93-95 °C).

$[\alpha]_D^{20}$ -23.6°, *c* = 0.85, 1 M HCl (Lit: -22.8, *c* = 1.2, 1 M HCl).

- ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (s br, 1 H, OH), 2,52 (dd, ²*J* = 13.5 Hz, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, CH₂-OH), 2.79 (dd, ²*J* = 13.5 Hz, ³*J* = 5.2 Hz, 1 H, CH₂-OH), 3.10 – 3.14 (m, 1H, CH), 3.37 (dd, ²*J* = 10.7 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, 1 H, CH₂-Phenyl), 3.63 (dd, ²*J* = 10.7 Hz, ³*J* = 3.9 Hz, 1 H, CH₂-Phenyl), 7.18 – 7.32 ppm (m, 5 H, CH_{arom}).
- ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 40.9, 54.2, 66.3, 126.4, 128.6, 129.2, 138.5.

2.20 Synthese symmetrischer Perylenbisimide aus reduzierten Aminosäuren und reduzierten Aminosäurederivaten

2.20.1 *N,N'*-Bis-(1-hydroxymethyl-2-phenylethyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **75**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Amino-3-phenylpropan-1-ol (302 mg, 2.00 mol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote

Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 30:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 202 mg (61.3 %) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1) = 0.19

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3474 br, 2921 w, 1687 s, 1638 vs, 1590 s, 1573 m, 1494 w, 1434 w, 1401 m, 1338 s, 1247 m, 1171 m, 1128 w, 1020 m, 959 w, 849 w, 808 vs, 791 m, 742 s, 695 s, 631 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 3.26 – 3.39 (m, 4 H, CH_2 -Phenyl), 4.06 – 4.11 (m, 2 H, CH_2 -OH), 4.55 – 4.67 (m, 2 H, CH_2 -OH), 5.77 – 5.80 (m, 2 H, CH), 7.04 – 7.31 (m, 10 H, CH_{arom}), 7.69 – 8.52 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 34.8, 57.1, 61.7, 122.2, 124.4, 127.9, 128.4, 129.1, 137.9, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.15), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 537 (1.00), 579 \text{ nm} (0.51)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 490, E_{490} = 0.1982 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 658 (4) [M^+], 624 (3) [$M^+ - 2 \times \text{OH}$], 524 (10) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$], 433 (7), 391 (33), 390 (100) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$], 373 (4), 345 (4), 149 (4), 115 (3), 103 (4), 92 (4), 91 (9), 77 (4), 69 (4), 55 (3), 43 (3).

HRMS (C₄₂H₃₀N₂O₆): Ber. m/z : 658.2104

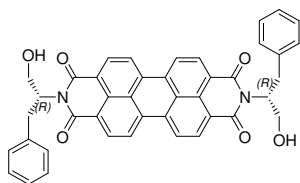
Gef. m/z : 658.2095

$\Delta = -0.3 \text{ mmu}$.

C₄₂H₃₀N₂O₆ (658.7): Ber. C: 76.58, H: 4.59, N: 4.25;

Gef. C: 75.46, H: 5.10, N: 3.99.

2.20.2 *N,N'*-Bis-[(*R*)-1-hydroxymethyl-2-phenylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **76**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*R*)-(+)-2-Amino-3-phenylpropan-1-ol (302 mg, 2.00 mol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der

rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 30:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 198 mg (60.1 %) schwarz metallisch glänzende Plättchen.

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1) = 0.19

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3475 br, 2921 w, 1687 s, 1638 vs, 1590 s, 1573 m, 1495 w, 1434 w, 1402 m, 1337 s, 1247 m, 1171 m, 1128 w, 1020 m, 959 w, 849 w, 808 vs, 791 m, 742 s, 695 s, 631 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 3.25 – 3.39 (m, 4 H, CH_2 -Phenyl), 4.06 – 4.10 (m, 2 H, CH_2 -OH), 4.07 (dd, $^3J = 9.0$ Hz, $^3J = 3.2$ Hz, 2 H, CH_2 -OH), 5.75 – 5.79 (m, 2 H, CH), 7.07 – 7.29 (m, 10 H, CH_{arom}), 7.65 – 8.56 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 34.8, 57.1, 61.7, 122.2, 124.4, 127.9, 128.4, 129.1, 137.9, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.15), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 579 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute:

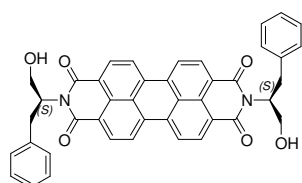
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.1664$ cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 658 (4) [M^+], 625 (6), 624 (13) [$M^+ - 2 \times \text{OH}$], 524 (8) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$], 506 (3), 433 (6), 415 (9), 414 (10) [$M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{-OH} - 2 \times \text{Benzyl}$], 404 (4), 391 (32), 390 (100) [$M^+ + 2 \text{H} - 2 \times \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$], 373 (6), 117 (11), 115 (10), 103 (6), 92 (15), 91 (32) [Benzyl], 77 (6), 65 (5), 51 (3), 44 (3).

HRMS ($\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 658.2104
 Gef. m/z : 658.2068
 $\Delta = -0.4$ mmu.

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (658.7): Ber. C: 76.58, H: 4.59, N: 4.25;
 Gef. C: 75.88, H: 4.90, N: 4.12.

2.20.3 *N,N'*-Bis-[(*S*)-1-hydroxymethyl-2-phenylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **77**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*S*)-(-)-2-Amino-3-phenylpropan-1-ol (302 mg, 2.00 mol) und Imidazol

(5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 30:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 214 mg (65 %) schwarz metallisch glänzende Plättchen

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1) = 0.19

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3474 br, 2921 w, 1687 s, 1638 vs, 1590 s, 1573 m, 1494 w, 1434 w, 1401 m, 1338 s, 1247 m, 1171 m, 1128 w, 1020 m, 959 w, 849 w, 808 vs, 791 m, 742 s, 695 s, 631 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 3.24 – 3.39 (m, 4 H, CH_2 -Phenyl), 4.05 – 4.09 (m, 2 H, CH_2 -OH), 4.06 (dd, 3J = 8.9 Hz, 3J = 3.1 Hz, 2 H, CH_2 -OH), 5.76 – 5.80 (m, 2 H, CH), 7.06 – 7.30 (m, 10 H, CH_{arom}), 7.89 – 8.59 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 34.8, 57.1, 61.7, 122.2, 124.4, 127.9, 128.4, 129.1, 137.9, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.15), 491 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 579 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute:

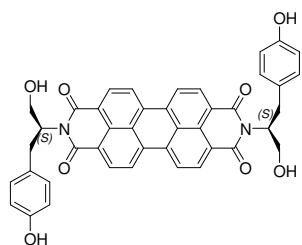
(CHCl_3 , λ_{exc} = 490, E_{490} = 0.2017 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 658 (4) [M^+], 626 (6), 625 (19), 624 (39) [$M^+ - 2 \times \text{OH}$], 524 (8) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$], 506 (9), 415 (23), 414 (24) [$M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{-OH} - 2 \times \text{Benzyl}$], 404 (8), 391 (35), 390 (100) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}$], 373 (11), 117 (30), 115 (30), 103 (12), 92 (46), 91 (97) [Benzyl], 77 (11), 65 (18), 51 (9), 44 (6).

HRMS (C₄₂H₃₀N₂O₆): Ber. m/z : 658.2104
 Gef. m/z : 658.2094
 $\Delta = -3.1$ mmu.

C₄₂H₃₀N₂O₆ (658.7): Ber. C: 76.58, H: 4.59, N: 4.25;
 Gef. C: 76.33, H: 4.46, N: 4.25.

2.20.4 *N,N'*-Bis-[(*S*)-1-hydroxymethyl-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **78**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), L-Tyrosinol-hydrochlorid (250 mg, 1.23 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/DMF 1:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der rote Feststoff in wenig DMF aufgenommen und mit Wasser (50 mL) ausgefällt.

Ausbeute: 104 mg (30.1 %) rot glänzender Feststoff.

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/DMF 1:1) = 0.45

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3298$ w, br., 1692 m, 1639 s, 1613 w, 1591 s, 1574 s, 1513 m, 1435 m, 1403 m, 1338 vs, 1244 m, 1167 m, 1129 m, 1024 m, 926 w, 885 vw, 850 m, 824 w, 809 vs, 797 w, 746 vs, 711 w, 627 w, 607 w, 587 w, 563 w cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, DMF-d₇): $\delta = 3.24 - 3.29$ (m, 2 H, CH₂-Aryl), 3.40 - 3.46 (m, 2 H, CH₂-Aryl), 3.94 - 3.99 (m, 2 H, CH₂-OH), 4.38 - 4.45 (m, 2 H, CH₂-OH), 5.04 - 5.06 (m, 2 H, CH), 5.60 - 5.68 (m, 2 H, CH₂-OH), 6.73 - 6.76 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.16 - 7.18 (m, 2 H, CH_{arom}), 8.24 - 8.62 (m, 8 H, CH_{arom}), 9.34 ppm (s, 2 H, Aryl-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMF- d_7): $\delta = 57.6, 61.4, 115.2, 123.5, 125.6, 128.6, 129.3, 130.1, 130.6, 133.8, 156.4, 163.8$ ppm.

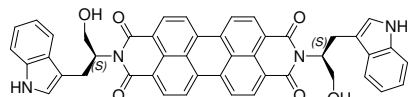
UV/Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 458 (0.15), 489 (0.60), 525 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (DMF): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536 (1.00), 577 \text{ nm} (0.51)$.

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 655 (1) [$M^+ - 2 \times \text{OH}$], 627 (1) [$M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{OH}$], 597 (1) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$], 586 (1) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_7\text{H}_7\text{O}$], 415 (12) [$M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{OH} - 2 \times \text{C}_7\text{H}_7\text{O}$], 391 (19) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (26), 134 (54) [$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$], 107 (92) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$], 44 (100) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$].

$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (708.7): Ber. C: 71.18, H: 4.55, N: 3.95;
Gef. C: 70.90, H: 4.36, N: 4.05.

2.20.5 *N,N'*-Bis-[(*S*)-1-hydroxymethyl-2-(1*H*-indol-3-yl)ethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **79**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), L-Tryptophanol (380 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g)

werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Ethanol/Methanol 10:1:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 151 mg (41.0 %) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 136 °C (Zersetzung)

R_f (Kieselgel, DMF) = 0.56

IR(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3306 w, br., 3054 vw, 2895 vw, 1694 m, 1642 s, 1592 s, 1576 m, 1507 vw, 1483 vw, 1457 w, 1435 w, 1404 m, 1338 vs, 1245 m, 1214 w, 1198 vw, 1171 m, 1126 w, 1095 w, 1031 m, 961 w, 877 vw, 851 w, 842 w, 808 vs, 797 w, 742 vs, 709 w, 664 w, 639 w, 597 w, 563 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMF- d_7): δ = 3.50 – 3.56 (m, 2 H, CH_2 -Indol), 3.63 – 3.69 (m, 2 H, CH_2 -Indol), 3.97 – 4.02 (m, 2 H, CH_2 -OH), 4.46 – 4.52 (m, 2 H, CH_2 -OH), 5.02 – 5.05 (m, 2 H, CH), 5.77 – 5.84 (m, 2 H, CH_2 -OH), 7.04 – 7.06 (m, 4 H, CH_{arom}), 7.30 – 7.35 (m, 4 H, CH_{arom}), 7.78 – 7.82 (m, 2 H, CH_{arom}), 8.25 – 8.61 (m, 8 H, CH_{arom}), 10.89 ppm (s, 2 H, 1-H-Indol).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMF- d_7): δ = 24.7, 56.9, 61.5, 70.3, 111.5, 111.9, 118.5, 118.7, 121.1, 123.4, 123.5, 125.6, 127.9, 128.8, 130.6, 133.8, 136.9, 161.8, 162.1, 163.9 ppm.

UV/Vis (DMF): λ_{max} (E_{rel}) = 458 (0.15), 489 (0.60), 525 nm (1.00).

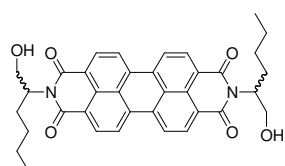
Fluoreszenz (DMF): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.51).

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 418 (15), 404 (14), 390 (21), 157 (30) [$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$], 156 (25), 155 (68), 154 (61), 143 (40), 131 (33), 130 (100) [$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$], 129 (42), 117 (40) [Indol], 102 (24), 90 (15), 77 (39), 63 (19), 51 (20), 44 (38).

HRMS ($\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$): Ber. m/z : 736.2322
 Gef. m/z : 736.2339
 Δ = 2.2 mmu.

$\text{C}_{92}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{O}_{15} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (763.8): Ber. C: 72.34, H: 4.62, N: 7.34;
 Gef. C: 72.50, H: 4.46, N: 7.51.

2.20.6 *N,N'*-Bis-(1-hydroxymethylpentyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **80**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), 2-Aminohexan-1-ol (234 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abge-

saugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 184 mg (63 %) dunkelrot/schwarzer Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.31

IR(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3481 br, 2922 m, 2873 m, 1689 s, 1636 vs, 1590 s, 1573 m, 1494 w, 1452 w, 1435 m, 1402 m, 1337 s, 1247 m, 1170 m, 1129 w, 1029 w, 961 w, 851 w, 808 vs, 792 m, 744 vs, 629 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (t, 3J = 6.4 Hz, 6 H, CH_3), 1.24 – 1.39 (m, 8 H, CH_2), 1.87 – 1.93 (m, 2 H, CH_2), 2.04 – 2.10 (m, 2H, CH_2), 4.00 – 4.05 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.46 – 4.48 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.41 – 5.46 (m, 2 H, N-CH), 8.03 – 8.64 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.5, 28.2, 28.8, 29.6, 55.5, 62.4, 122.4, 122.7, 125.2, 128.6, 133.4, 164.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.20), 490 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute:

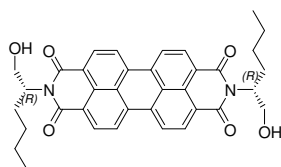
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.1877 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 591 (3) [$M^+ + \text{H}$], 590 (6) [M^+], 557 (33), 556 (100) [$M^+ - 2 \times \text{OH}$], 491 (28) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 429 (8), 417 (7), 403 (6), 392 (12), 391 (37) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (22) [$M^+ + 2 \text{H} - 2 \times \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 373 (14) [$\text{C}_{29}\text{H}_9\text{O}$], 345 (10), 55 (6), 41 (7) [C_3H_5].

HRMS (C₃₆H₃₄N₂O₆): Ber. m/z : 590.2417
 Gef. m/z : 590.2414
 Δ = 0.3 mmu.

C₄₂H₃₀N₂O₆ (658.7): Ber. C: 73.20, H: 5.80, N: 4.74;
 Gef. C: 73.17, H: 5.87, N: 4.51.

2.20.7 *N,N'*-Bis-[(*R*)-1-hydroxymethylpentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **81**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*R*)-(-)-2-Aminohexan-1-ol (234 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 180 mg (61 %) schwarz metallisch glänzende Plättchen

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.31

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3481 br, 2922 m, 2873 m, 1689 s, 1636 vs, 1590 s, 1573 m, 1494 w, 1452 w, 1435 m, 1402 m, 1337 s, 1247 m, 1170 m, 1129 w, 1029 w, 961 w, 851 w, 808 vs, 792 m, 744 vs, 629 m cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 6 H, CH₃), 1.24 – 1.39 (m, 8 H, CH₂), 1.87 – 1.93 (m, 2 H, CH₂), 2.04 – 2.10 (m, 2H, CH₂), 4.01 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 3.9 Hz, 4 H, CH₂-OH), 4.47 (s br, 2 H, OH), 5.41 – 5.46 (m, 2 H, N-CH), 8.03 – 8.64 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9, 22.5, 28.1, 28.8, 29.6, 55.4, 62.5, 122.5, 122.8, 125.1, 128.5, 133.3, 164.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 460 (0.20), 490 (0.61), 528 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536 (1.00), 577 \text{ nm} (0.51)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

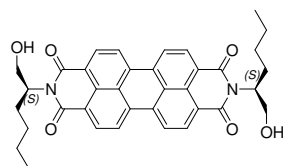
($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 490, E_{490} = 0.1728 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%) = 591 (5) [$M^+ + \text{H}$], 590 (11) [M^+], 557 (40), 556 (100) [$M^+ - 2 \times \text{OH}$], 491 (52) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 429 (10), 417 (12), 403 (10), 392 (21), 391 (63) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (39) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 373 (21) [$\text{C}_{29}\text{H}_9\text{O}$], 345 (17), 55 (9), 44 (5), 41 (10) [C_3H_5].

HRMS ($\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 590.2417
 Gef. m/z : 590.2416
 $\Delta = 1.0 \text{ mmu}$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (658.7): Ber. C: 73.20, H: 5.80, N: 4.74;
 Gef. C: 72.82, H: 6.02, N: 4.42.

2.20.8 *N,N'*-Bis-[(*S*)-1-hydroxymethylpentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **82**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*S*)-(+)-2-Aminohexan-1-ol (234 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 181 mg (61 %) schwarz metallisch glänzende Plättchen

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 31

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3481 br, 2922 m, 2873 m, 1689 s, 1636 vs, 1590 s, 1573 m, 1494 w, 1452 w, 1435 m, 1402 m, 1337 s, 1247 m, 1170 m, 1129 w, 1029 w, 961 w, 851 w, 808 vs, 792 m, 744 vs, 629 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (t, 3J = 6.4 Hz, 6 H, CH_3), 1.24 – 1.39 (m, 8 H, CH_2), 1.87 – 1.93 (m, 2 H, CH_2), 2.04 – 2.10 (m, 2H, CH_2), 4.01 (dd, 3J = 8.2 Hz, 2J = 3.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.46 – 4.49 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.41 – 5.46 (m, 2 H, N-CH), 8.03 – 8.64 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.5, 28.2, 28.8, 29.5, 55.4, 62.4, 122.4, 122.8, 125.2, 128.6, 133.3, 163.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.20), 490 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , λ_{exc} = 490, E_{490} = 0.1591 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 591 (6) [M^+ + H], 590 (16) [M^+], 560 (4), 556 (11) [M^+ – 2 x OH], 492 (29), 491 (100) [M^+ – $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 473 (9), 429 (7), 417 (5), 403 (7), 392 (20), 391 (66) [$\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$], 390 (31) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 373 (15) [$\text{C}_{29}\text{H}_9\text{O}$], 345 (11), 41 (4) [C_3H_5].

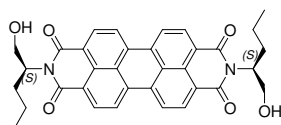
HRMS ($\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 590.2417

Gef. m/z : 590.2421

Δ = 0.5 mmu.

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (658.7): Ber. C: 73.20, H: 5.80, N: 4.74;

Gef. C: 73.37, H: 6.20, N: 4.38.

2.20.9 *N,N'*-Bis-[(*S*)-1-hydroxymethylbutyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **83**


Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*S*)-(+)-2-Aminopentan-1-ol (206 mg, 2.00 mol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salz-

säure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 10:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 174 mg (62 %) schwarz metallisch glänzende Plättchen

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.23

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3466 w, br., 3098 vw, 2955 w, 2929 w, 2869 w, 1688 s, 1639 vs, 1591 vs, 1574 s, 1506 w, 1465 w, 1434 m, 1403 s, 1336 vs, 1246 s, 1212 w, 1175 m, 1127 w, 1108 w, 1041 m, 989 w, 949 w, 848 m, 807 vs, 791 m, 744 vs, 652 w, 619 w, 605 w, 590 w, 559 w, 555 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOH-d}_4$): δ = 0.87 (m, 6 H, CH_3), 1.27 – 1.37 (m, 4 H, CH_2), 1.78 – 1.80 (m, 2 H, CH_2), 1.97 – 2.05 (m, 2H, CH_2), 3.91 (dd, $^3J = 12.0$ Hz, $^2J = 4.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.35 – 4.37 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.28 – 5.33 (m, 2 H, N-CH), 7.86 – 8.40 (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): Die Sättigungskonzentration ist für eine Messung zu klein.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460 (0.20), 490 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536 (1.00), 577 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute:

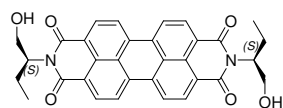
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.2028$ cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 563 (6) [M^+ + H], 562 (14) [M^+], 532 (5), 531 (9), 529 (7), 528 (16) [M^+ - 2 x OH], 489 (5), 478 (26), 477 (100) [M^+ - 2 x C₃H₇], 476 (6), 459 (10), 429 (10), 417 (7), 416 (4), 404 (6), 403 (10), 392 (21), 391 (97), 390 (46) [M^+ + 2 H - 2 x C₅H₁₁O], 372 (22), 344 (19), 319 (7), 275 (7), 55 (9), 41 (5).

HRMS (C₃₄H₃₀N₂O₆): Ber. m/z : 562.2104
 Gef. m/z : 562.2084
 Δ = -1.5 mmu.

C₃₄H₃₀N₂O₆ (562.6): Ber. C: 72.58, H: 5.37, N: 4.98;
 Gef. C: 72.17, H: 5.34, N: 4.94.

2.20.10 *N,N'*-Bis-[(*S*)-1-hydroxymethylpropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **84**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*S*)-(+)-2-Aminobutan-1-ol (178 mg, 2.00 mol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 10:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 152 mg (57 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.12

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3334 w, br., 2962 w, 2875 w, 1689 s, 1643 vs, 1591 s, 1574 s, 1506 w, 1482 vw, 1458 w, 1435 w, 1403 m, 1336 vs, 1249 s, 1213 w, 1175 m, 1126 w, 1109 w, 1043 m, 954 w, 850 w, 808 vs, 797 m, 758 w, 744 vs, 655 w, 625 w, 616 w, 605 w, 590 w, 576 w, 568 w, 557 w cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, CH_3), 1.82 – 1.88 (m, 2 H, CH_2), 1.97 – 2.04 (m, 2 H, CH_2), 3.85 – 3.89 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4.22 – 4.26 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.14 – 5.19 (m, 2 H, N-CH), 8.14 – 8.56 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): Die Sättigungskonzentration ist für eine Messung zu klein.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 460$ (0.20), 490 (0.61), 528 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536$ (1.00), 577 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.1475 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

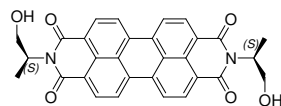
MS ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%) = 535 (6) [$M^+ + \text{H}$], 534 (15) [M^+], 504 (9), 503 (20), 500 (10) [$M^+ - 2 \times \text{OH}$], 464 (30), 463 (100) [$M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$], 445 (12), 433 (12), 429 (13), 415 (5), 403 (5), 392 (23), 391 (92), 390 (85) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$], 373 (20), 345 (18), 302 (7), 289 (9), 275 (9), 262 (7), 249 (5), 91 (6), 55 (5), 43 (7), 41 (12).

HRMS ($\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 534.1791

Gef. m/z : 534.1785

$\Delta = -0.1 \text{ mmu}$

2.20.11 *N,N'*-Bis-[(*S*)-1-hydroxymethylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **85**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.500 mmol), (*S*)-(+)-2-Aminopropan-1-ol (150 mg, 2.00 mol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss 4 h in wässriger K_2CO_3 -Lösung (10 Gew-%) ausgekocht, der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet.

Ausbeute: 156 mg (61.6 %) rotes Pigment

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f : schwerlösliches Pigment, daher keine Dünnschichtchromatographie

(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3334 w, br., 2962 w, 2875 w, 1689 s, 1643 vs, 1591 s, 1574 s, 1506 w, 1482 vw, 1458 w, 1435 w, 1403 m, 1336 vs, 1249 s, 1213 w, 1175 m, 1126 w, 1109 w, 1043 m, 954 w, 850 w, 808 vs, 797 m, 758 w, 744 vs, 655 w, 625 w, 616 w, 605 w, 590 w, 576 w, 568 w, 557 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ schwerlösliches Pigment, daher keine NMR-Messung.

UV/Vis schwerlösliches Pigment, daher keine UV/Vis-Messung.

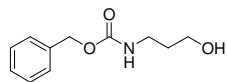
Fluoreszenz schwerlösliches Pigment, daher keine Fluoreszenz-Messung.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 506 (5) [M^+], 475 (13), 472 (35) [$M^+ - 2 \times \text{OH}$], 450 (10), 449 (43), 431 (13), 391 (24), 390 (16) [$M^+ + 2 \text{H} - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 345 (12), 192 (19), 182 (12), 165 (16), 105 (19), 77 (13), 68 (39), 60 (16), 58 (34), 57 (13), 44 (100) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$], 40 (50).

HRMS ($\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 506.1487
 Gef. m/z : 506.1455
 $\Delta = -1.7$ mmu.

2.21 Synthese des Affinitätsharzes

2.21.1 (3-Hydroxypropyl)carbamidsäurebenzylester; Cbz-3-Aminopropan-1-ol⁸²



3-Aminopropan-1-ol (41.3 g, 550 mmol) und Natriumcarbonat (58.3 g, 550 mmol) werden in 500 mL Wasser gelöst. Dazu wird unter Eiskühlung Benzylchloroformiat (90.1 g, 575 mmol) langsam getropft und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit wenig 2 M Salzsäure sauer gestellt und 3-mal mit je 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 110.3 g (95 %) farbloser Feststoff

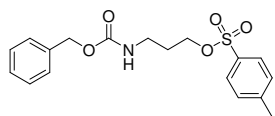
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.67 – 1.75 (m, 2 H, CH₂), 2.62 (s, br, 1 H, OH), 3.31 – 3.40 (m, 2 H, CH₂-NH), 3.68 (t, ³J = 5.78 Hz, 2 H, CH₂-OH), 5.12 (s, 2 H, CH₂), 5.15 – 5.21 (m, 1 H, NH), 7.32 – 7.39 ppm (m, 5 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 32.5, 37.8, 59.6, 66.8, 128.1, 128.2, 128.5, 136.5, 157.3 ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 209 (1) [M⁺], 109 (5), 108 (82) [C₇H₈O], 107 (15), 92 (8), 91 (100) [C₇H₇], 90 (4), 79 (9), 65 (8), 56 (1), 44 (1), 41 (1).

HRMS (C₁₁H₁₅NO₃): Ber. m/z : 209.1052
Gef. m/z : 209.1047
 Δ = -0.1 mmu

2.21.2 *p*-Toluolsulfonsäure-(3-[benzylformamido]propyl)ester⁸²



Cbz-Aminopropanol (105 g, 500 mmol) wird in 400 mL Chloroform/Pyridin (4:1) unter Eiskühlung vorgelegt. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (114 g, 600 mmol) in 200 mL Chloroform werden langsam zugetropft, so dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 10 °C steigt. Es wird für 10 h unter Eiskühlung gerührt und die Reaktionslösung anschließend auf 2 kg Eis und 250 mL konzentrierte Salzsäure gegeben. Es

wird dreimal mit je 200 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Ethylacetat/*iso*-Hexan 3:2 aufgereinigt.

Ausbeute: 123 g (67.7 %) gelbes Harz

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.87 – 1.91 (m, 2 H, CH₂), 2.46 (s, 3 H, CH₃), 3.25 – 3.31 (m, 2 H, NH-CH₂), 4.11 (t, ³J = 5.88 Hz, CH₂-O), 4.86 (s, br, 1 H, NH), 5.09 (s, 2 H, CH₂-CH_{arom}), 7.34 – 7.44 (m, 7 H, CH_{arom}), 7.80 ppm (d, ³J = 8.00 Hz, 2 H, CH_{arom}).

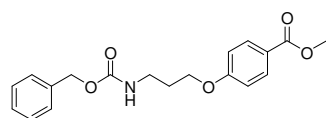
MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 364 (1) [*M*⁺ + H], 363 (1) [*M*⁺], 256 (2) [*M*⁺ – C₇H₈O], 191 (4), 165 (1), 155 (4), 108 (24) [C₇H₈O], 107 (42), 101 (4), 92 (15), 91 (100) [C₇H₇], 77 (5), 65 (10), 56 (5).

HRMS (C₁₈H₂₁NO₅S): Ber. *m/z* : 363.1140

Gef. *m/z* : 363.1132

Δ = –0.3 mmu

2.21.3 *p*-(3-[1-Benzoyloxy)formamido]propoxy)benzoesäuremethylester⁸²



Natriumhydrid (20.0 g, 500 mmol, 60 % in Parafin) wird unter Schutzgas 2-mal mit je 25 mL Benzol gewaschen und anschließend unter Schutzgas in 250 mL absolutem DMF vorgelegt. Dazu wird 4-Hydroxybenzoesäuremethylester (76.1 g, 500 mmol) in 100 mL absolutem DMF langsam getropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird *p*-Toluolsulfonsäure-(3-[benzylformamido]propyl)ester (182 g, 500 mmol) in 150 mL absolutem DMF zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das DMF wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit 500 mL Eiswasser versetzt und dreimal mit je 200 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit 2 N NaOH- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die hellbraune Flüssigkeit wird mit 300 mL Ethylacetat/Diethylether (1:3) versetzt und über Nacht im Eisschrank auskristallisieren lassen.

Ausbeute: 117.4 g (68.4 %) farblose Kristalle.

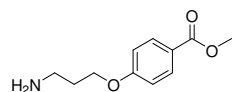
Schmelzpunkt: 83 – 86 °C (Lit.: 86 – 88 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 – 2.04 (m, 2 H, CH₂), 3.39 – 3.43 (m, 2 H, CH₂), 3.88 (s, 3 H, O-CH₃), 4.07 (t, ³J = 6.12 Hz, 2 H, CH₂), 5.10 (s, 2 H, CH₂), 6.88 – 6.90 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.30 – 7.36 (m, 5 H, CH_{arom}), 7.97 – 7.99 ppm (m, 2 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 29.3, 38.4, 51.9, 65.8, 72.7, 114.0, 122.8, 128.1, 128.2, 128.5, 131.6, 162.4, 165.8 ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 343 (1) [*M*⁺], 306 (1), 235 (5), 204 (4), 192 (25) [*M*⁺ – C₈H₇O₃], 179 (4), 155 (5), 152 (3), 121 (13) 108 (9), 107 (5), 92 (7), 91 (100) [C₇H₇], 84 (4), 79 (4), 77 (3), 65 (5), 56 (5).

2.21.4 *p*-(3-Aminopropoxy)benzoesäuremethylester⁸²



p-(3-[1-Benzyloxy]formamido]propoxy)benzoesäuremethylester (103 g, 300 mmol) und Pd/C (8 g, 5 %, 1 mol%) werden in 2500 mL Methanol suspen-

diert und für 24 h unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Pd/C wird über eine kurze Kieselgelsäule (60 x 30 mm) abfiltriert, mit 250 mL Methanol nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 61.3 g (97.7 %) gelbes Öl

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.02 – 2.05 (m, 2 H, CH₂), 3.15 – 3.38 (m, 2 H, CH₂), 3.85 (s, 3 H, O-CH₃), 4.02 – 4.09 (m, 2 H, CH₂), 6.82 – 6.88 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.90 – 7.97 ppm (m, 2 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 29.3, 38.5, 51.8, 65.8, 72.7, 113.9, 131.6, 162.4, 166.8 ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 209 (1) [*M*⁺], 178 (17), 152 (26), 129 (13), 121 (100) [C₇H₄O₂], 116 (30), 102 (20), 101 (71), 100 (39), 71 (32), 58 (61) [C₃H₈N], 56 (24), 44 (27).

2.21.5 Bindung von *p*-(3-Aminopropoxy)benzoesäuremethylester an Sepharose 4B⁸²

Auf einer 2 L *P2*-Glassinternnutsche werden 700 mL *Sepharose 4B* mit 1000 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird das Gel in einem 2-Liter-4-Halskolben mit KPG-Rührer, pH-Elektrode, Thermometer und 2 Tropftrichtern eingefüllt und in ca. 500 mL Wasser gerührt. Mit 2 N Natronlauge wird der *pH*-Wert auf 11 eingestellt und die ganze Apparatur wird auf 10 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur und unter kräftigem Rühren wird Bromcyanid (20.0 g, 189 mmol) in 20 mL frisch destilliertem NMP langsam zutropft, wobei der *pH*-Wert mit 2 N Natronlauge auf *pH* 11 gehalten wird. Es wird kräftig für 0.5 h bei 10 °C gerührt. Anschließend wird das aktivierte Gel über eine 2 L *P2*-Glassinternnutsche abgesaugt und mit 1000 mL 0.1 M NaHCO₃-Lösung gewaschen.

Das aktivierte Gel wird in einem 4-Liter-3-Halskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter bei Raumtemperatur vorgelegt und es wird unter schonendem Rühren eine Lösung von *p*-(3-Aminopropoxy)benzoesäuremethylester (41.9 g, 200 mmol) in 2100 mL 0.1 M NaHCO₃-Lösung zuge-
tropft. Es wird 4 h gerührt. Dann wird das Gemisch auf einer 2 L *P2*-Glassinternnutsche abgesaugt und nacheinander mit 1000 mL Wasser, 1000 mL 0.1 M HCl, 1000 mL 0.5 M NaCl-Lösung und mit 1000 mL 0.025 M NaCl-Lösung gewaschen. Das so erhaltene Gel wird in 1000 mL 0.025 M NaCl-Lösung bei 4 °C aufbewahrt.

Das Waschwasser wird mit NaOH langsam basisch gestellt und dreimal mit je 200 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsdampfer entfernt.

Rückgewinnung: 9.7 g *p*-(3-Aminopropoxy)benzoesäuremethylester; daraus folgt, dass 32.2 g *p*-(3-Aminopropoxy)benzoesäuremethylester an *Sepharose 4B* gebunden wurden.

2.22 Extraktion und Reinigung des Enzyms (*R*)-Oxynitriase

2.22.1 Wässrige (*R*)-Oxynitriaselösung aus Süßmandelmehl¹⁸⁴

Süßmandelmehl (*Prunus amygdalus dulcis*, 600 g) wird 24 h bei Raumtemperatur mit 2.4 L Diisopropylether mittels einem KPG-Rührer intensiv gerührt. Es wird abgesaugt, mit 300 mL Diisopropylether nachgewaschen und anschließend das so entfettete Süßmandelmehl 16 h im Feinvakuum getrocknet.

Entfettetes Süßmandelmehl (100 g) wird in 500 mL 0.02 M Natriumcitratpuffer (*pH* 3.3) für 16 h bei Raumtemperatur mit einem KPG-Rührer gerührt. Es wird vom Mandelmehl abzentrifugiert (2 h, 300 g) und von der Enzymlösung die Aktivität E bestimmt.

Man erhält 320 mL Enzymlösung mit einer Gesamtaktivität von 1850 E (5.8 E/mL).

2.22.2 Rohextrakt aus Bittermandeln⁸²

Bittermandelmehl (*Prunus amygdalus*, 1.2 kg) wird dreimal mit je 1 L eiskaltem *iso*-Hexan entfettet. Das so entfettete Bittermandelmehl wird 24 h im Feinvakuum getrocknet und anschließend mit sehr verdünntem Ammoniak (4 L, *pH* 7.5) 20 h mittels eines KPG-Rührers bei Raumtemperatur extrahiert. Der *pH*-Wert muss während dieser Zeit immer wieder mit verdünntem Ammoniak nachgestellt werden.

Es wird vom Mandelmehl abzentrifugiert (1 h, 300 g), die Lösung im Kühlraum auf 4 °C abgekühlt, mit 2 N Essigsäure auf *pH* 5.4 angesäuert und 24 h bei 4 °C gerührt. Anschließend wird der Niederschlag abzentrifugiert (1 h, 300 g, 4 °C) und verworfen. Das gelbe Rohextrakt (ca. 3 L) wurde sofort auf das Affinitätsharz aufgezogen.

2.22.3 Reinigung am Affinitäts-Harz⁸²

Sämtliche Arbeiten erfolgen bei 4 °C im Kühlraum.

Der Rohextrakt wird mittels einer Sepacore-Mitteldruck-Chromatographie-Anlage der Firma Büchi mit 200 mL/h auf das Affinitätsharz aufgetragen. Nach vollständiger Auftragung wird solange mit 0.025 M NaCl-Lösung (1 L/h) gewaschen bis das Eluat keine UV-Absorption bei 280 nm mehr zeigt. Anschließend wird das Enzym mit einer 0.5 M NaCl-Lösung eluiert und in 15 mL-Fractionen gesammelt. Die Fractionen mit Enzym lassen sich an der gelben Färbung der Lösung erkennen.

Das Affinitätsharz wird mit 10 L 0.025 M NaCl-Lösung nachgewaschen und steht für den nächsten Ansatz wieder zur Verfügung. Es wird bei 4 °C in 0.025 M NaCl-Lösung gelagert.

2.22.4 Gelfiltration an *Sephadex G-100*

Sämtliche Arbeiten erfolgen bei 4 °C.

25 g *Sephadex G-100* werden 24 h in 1 L 0.025 M NaCl-Lösung gequollen und anschließend in eine Glassäure gefüllt.


Die Enzymlösung wird mit Amicon-Zellen (*Millipore*; Amicon Ultra 15, 3000 MWCO) auf etwa 100 mL eingengt. Eingengte Enzymlösung wurde zwischenzeitlich schockgefrostet und bei -80 °C gelagert.

50 mL Enzymlösung werden auf die *Sephadex G-100* Säule aufgetragen und mit 250 mL/h extrahiert. Der Verlauf der Gelfiltration lässt sich leicht an der Gelbfärbung verfolgen. Der farblose Vorlauf wird verworfen, die gelbe Enzymlösung gesammelt und anschließend bei -40 °C und 1 mbar gefriergetrocknet. Das Reinzym wird bei -24 °C gelagert und innerhalb von zwei Wochen umgesetzt, da es sonst zu viel Aktivität verliert. Soll Reinzym über mehrere Monate gelagert werden, so muss es entweder mit Milchzucker oder NH₄SO₄ immobilisiert werden.^{79,82}

2.23 Synthese racemischer Methyl-Alkyl-Keton- und Ethyl-Alkyl-Keton-Cyanhydrine

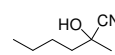
2.23.1 2-Hydroxy-2-methylpentannitril

Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

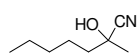
 Natriumcyanid (5.88 g, 120 mmol) und Pentan-2-on (8.61 g, 100 mmol) in 30 mL H₂O; Schwefelsäure (13.5 mL, 90.0 mmol).

2.23.2 2-Hydroxy-2-methylhexannitril

Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

 Natriumcyanid (5.88 g, 120 mmol) und Hexan-2-on (10.0 g, 100 mmol) in 30 mL H₂O; Schwefelsäure (13.5 mL, 90.0 mmol).

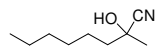
2.23.3 2-Hydroxy-2-methylheptannitril



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

Natriumcyanid (5.88 g, 120 mmol) und Heptan-2-on (11.4 g, 100 mmol) in 30 mL H₂O; Schwefelsäure (13.5 mL, 90.0 mmol).

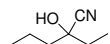
2.23.4 2-Hydroxy-2-methyloctannitril



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

Natriumcyanid (5.88 g, 120 mmol) und Octan-2-on (12.8 g, 100 mmol) in 30 mL H₂O; Schwefelsäure (13.5 mL, 90.0 mmol).

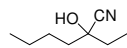
2.23.5 2-Ethyl-2-hydroxypentannitril



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

Natriumcyanid (5.88 g, 120 mmol) und Hexan-3-on (10.0 g, 100 mmol) in 30 mL H₂O; Schwefelsäure (13.5 mL, 90.0 mmol).

2.23.6 2-Ethyl-2-hydroxyhexannitril



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

Natriumcyanid (5.88 g, 120 mmol) und Heptan-3-on (11.4 g, 100 mmol) in 30 mL H₂O; Schwefelsäure (13.5 mL, 90.0 mmol).

2.24 Synthese racemischer 1,1'-substituierter 2-Aminoethan-1-ole

2.24.1 1-Amino-2-methylpentan-2-ol **86**



Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;

Lithiumaluminiumhydrid (4.55 g, 120 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von 2-Hydroxy-2-methylpentannitril in Diethylether (vgl. D.2.23.1); 50 mL 2 N Natronlauge.

Ausbeute: 2.34 g (20.0 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 51 °C bei 40 mbar

n_D^{20} : 1.448

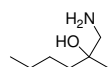
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3323 s, br., 2959 vs, 2875 s, 2361 w, 1559 m, 1408 m, 1026 s, 860 w, 651 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (t, 3J = 6.89 Hz, 3 H, CH_3), 1.09 (s, 3 H, CH_3), 1.32 – 1.42 (m, 4 H, CH_2), 1.80 (s, br., 2 H, NH_2), 2.55 (d, 2J = 12.80 Hz, 1 H, $\underline{\text{CH}_2\text{-NH}_2}$), 2.61 ppm (d, 2J = 12.80 Hz, 1 H, $\underline{\text{CH}_2\text{-NH}_2}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 15.0, 17.4, 24.4, 42.4, 51.0, 71.8 ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 100 (7) [M^+ – OH], 87 (45) [M^+ – CH_2NH_2], 71 (39) [M^+ – CH_2NH_2 – OH], 57 (31), 45 (100) [C_3H_7].

2.24.2 1-Amino-2-methylhexan-2-ol **87**



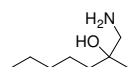
Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;

Lithiumaluminiumhydrid (4.55 g, 120 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von 2-Hydroxy-2-methylhexannitril in Diethylether (vgl. D.2.23.2); 50 mL 2 N Natronlauge.

Ausbeute: 3.12 g (23.8 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt:	58 – 61 °C bei $2.1 \cdot 10^{-1}$ mbar.
n_D^{20} :	1.448
IR	(ATR): $\tilde{\nu} = 3365$ m, br., 2957 s, 2937 vs, 2862 s, 1596 w, 1467 w, 1275 w, 1262 vw, 1236 w, 1033 w, 943 w, 652 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92 - 0.87$ (m, 3 H, CH_3), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.27 – 1.44 (m, 6 H, CH_2), 1.80 (s, br., 2 H, NH_2), 2.54 (d, $^2J = 12.81$ Hz, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-NH}_2$), 2.61 ppm (d, $^2J = 12.81$ Hz, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-NH}_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$	(151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3, 23.6, 24.4, 26.3, 39.7, 51.1, 71.8$ ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 114 (2) [$M^+ - \text{OH}$], 101 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2$], 83 (29), [$M^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{OH}$], 74 (58), 55 (43), 45 (80).

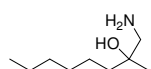
2.24.3 1-Amino-2-methylheptan-2-ol **88**

 Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;
Lithiumaluminiumhydrid (4.55 g, 120 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von 2-Hydroxy-2-methylheptannitril in Diethylether (vgl. D.2.23.3); 50 mL 2 N Natronlauge.

Ausbeute:	2.45 g (16.9 %) farblose Flüssigkeit
Siedepunkt:	66 – 72 °C bei $2.2 \cdot 10^{-1}$ mbar.
n_D^{20} :	1.449
IR	(ATR): $\tilde{\nu} = 3368$ m, br., 2957 s, 2931 vs, 2860 s, 2361 w, 1597 w, 1465 m, 1375 m, 1307 vw, 1226 vw, 1151 vw, 1094 vw, 955 m, 758 w, 726 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, $^3J = 6.89$ Hz, 3 H, CH_3), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.44 – 1.23 (m, 8 H, CH_2), 1.82 (s, br., 2 H, NH_2), 2.57 ppm (dd, $^2J = 12.78$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-NH}_2$).

- $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.2, 22.8, 23.7, 24.4, 32.7, 39.9, 51.0, 71.8$ ppm.
- MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 170 (100) [M^+ + CH_3CHO], 128 (45) [M^+ – OH], 114 (57) [M^+ – CH_2NH_2], 96 (6), 71 (89) [C_5H_{11}], 69 (17), 44 (15).

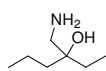
2.24.4 1-Amino-2-methyloctan-2-ol **89**



Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;

Lithiumaluminiumhydrid (4.55 g, 120 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von 2-Hydroxy-2-methyloctannitril in Diethylether (vgl. D.2.23.4); 50 mL 2 N Natronlauge.

- Ausbeute: 1.29 g (8.1 %) farblose Flüssigkeit.
- Siedepunkt: 75 – 77 °C bei $2.1 \cdot 10^{-1}$ mbar.
- n_D^{20} : 1.449
- IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3368$ m, br., 2957 s, 2931 vs, 2860 s, 2361 w, 1597 w, 1465 m, 1375 m, 1307 vw, 1226 vw, 1151 vw, 1094 vw, 955 m, 758 w, 726 w cm^{-1} .
- $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 6.64$ Hz, 3 H, CH_3), 1.10 (s, 3 H, CH_3), 1.28 – 1.42 (m, 10 H, CH_2), 1.82 (s, br., 2 H, NH_2), 2.56 (d, $^3J = 12.81$ Hz, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-NH}_2$), 2.63 ppm (d, $^2J = 12.81$ Hz, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-NH}_2$).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3, 22.8, 24.1, 24.4, 30.2, 32.1, 40.0, 51.0, 71.8$ ppm.
- MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 170 (16) [M^+ – H + 'C'], 142 (19) [M^+ – OH], 129 (11), 114 (38), [M^+ – CH_2NH_2 – OH], 72 (13), 71 (100) [C_5H_{11}], 70 (47), 69 (32), 58 (26), 55 (22), 43 (39), 42 (12), 41 (26).

2.24.5 3-Aminomethylhexan-3-ol **90**Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;

Lithiumaluminiumhydrid (4.55 g, 120 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von 2-Ethyl-2-hydroxypentannitril in Diethylether (vgl. D.2.23.5); 50 mL 2 N Natronlauge.

Ausbeute: 1.29 g (9.8 %) farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 51 – 55 °C bei $1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar.

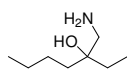
n_D^{20} : 1.452

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3368 m, br., 2959 vs, 2932 s, 2873 m, 2360 w, 2343 w, 1599 w, 1463 m, 1377 w, 1153 w, 1118 vw, 933 m, 738 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (t, 3J = 7.58 Hz, 3 H, CH_3), 0.88 (t, 3J = 7.18 Hz, 3 H, CH_3), 1.18 – 1.45 (m, 6 H, CH_2), 2.28 (s, br., 2 H, NH_2), 2.58 ppm (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 7.9, 14.7, 16.7, 29.2, 38.7, 48.2, 73.4 ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 114 (1) [M^+ – OH], 101 (100) [M^+ – CH_2NH_2], 83 (23), [M^+ – CH_2NH_2 – OH], 74 (47), 55 (42), 45 (79).

2.24.6 3-Aminomethylheptan-3-ol **91**Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;

Lithiumaluminiumhydrid (4.55 g, 120 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von 2-Ethyl-2-hydroxyhexannitril in Diethylether (vgl. D.2.23.6); 50 mL 2 N Natronlauge.

Ausbeute: 1.48 g (8.33 %) farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 87 °C bei 50 mbar

n_D^{20} : 1.453

IR	(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3365 m, 3304 m, 2957 s, 2931 s, 2872 s, 2118 w, 1594 w, 1460 m, 1378 w, 1333 w, 1257 w, 1223 w, 1147 w, 1117 w, 1097 w, 1050 w, 1010 w, 930 m, 900 m, 789 w, 728 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, CDCl_3): δ = 0.60-0.70 (m, 6 H, 2 CH_3), 1.03-1.09 (m, 4 H, CH_2), 1.14-1.23 (m, 4 H, CH_2), 1.52 (s, br., 2 H, NH_2), 2.37 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.28 ppm (s, br., 1 H, OH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3): δ = 8.3, 14.4, 23.8, 26.1, 30.3, 36.4, 73.7 ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 146 (1) [M^+], 128 (5) [$M^+ - \text{OH}$], 115 (100) [$M^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2$], 88 (26) [$M^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$], 55 (21).

2.25 Racematspaltung von 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen

2.25.1 Racematspaltung von 1-Amino-2-methylhexan-2-ol

Allgemeine Arbeitsvorschrift **III**;

1-Amino-2-methylhexan-2-ol (1.31 g, 10.0 mmol), (*S*)-(+)-Mandelsäure (1.50 g, 10.0 mmol) und 10 mL Methanol.

Ausbeute: 427 mg (32.6 %) farblose Flüssigkeit

$[\alpha]_D^{20}$: +0.41 °, $c = 0.053$ g · mL⁻¹, EtOH.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, $^3J = 7.12$ Hz, 3 H, CH_3), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.25 – 1.43 (m, 6 H, CH_2), 1.82 (s, br., 2 H, NH_2), 2.54 (d, $^2J = 12.81$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 2.60 ppm (d, $^2J = 12.81$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$).

2.25.2 Racematspaltung von 1-Amino-2-methylheptan-2-ol

Allgemeine Arbeitsvorschrift **III**;

1-Amino-2-methylheptan-2-ol (1.45 g, 10.0 mmol), (*S*)-(+)-Mandelsäure (1.50 g, 10.0 mmol) und 10 mL Methanol. Diastereomerensalz nach 24 h bei 4 °C.

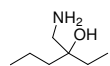
Ausbeute: 609 mg (42 %) farblose Kristalle

$[\alpha]_D^{20}$: +0.56 °, $c = 0.047 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, EtOH.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 7.07 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.10 (s, 3 H, CH_3), 1.25 – 1.44 (m, 8 H, CH_2), 1.83 (s, br., 2 H, NH_2), 2.57 (d, $^2J = 12.73 \text{ Hz}$, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-NH}_2$), 2.63 ppm (d, $^2J = 12.73 \text{ Hz}$, 1 H, $\underline{\text{CH}}_2\text{-NH}_2$).

2.25.3 Racematspaltung von 3-Aminomethylhexan-3-ol

Allgemeine Arbeitsvorschrift **III**;

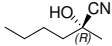


3-Aminomethylhexan-3-ol (1.31 g, 10.0 mmol), (*S*)-(+)-Mandelsäure (1.50 g, 10.0 mmol) und 10 mL Methanol. Zwei mal mit je 50 mL Diethylether überschichtet und 96 h bei –24 °C gelagert. Es erfolgte keine Kristallisation des Diastereomerensalzes.

Ausbeute: 0 %

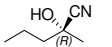
2.26 Synthese enantiomerenreiner Cyanhydrine im Zwei-Phasen-System

2.26.1 (*R*)-2-Hydroxy-2-methylhexannitril

 Zu Hexan-2-on (5.0 g, 50 mmol) in 100 mL Diisopropylether werden 450 mL frisch hergestellte wässrige (*R*)-Oxynitrilaselösung (1850 E, 37 E/mmol) und Blausäure (5.41 g, 200 mmol) gegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird in einen Scheidetrichter gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase einmal mit 50 mL Diisopropylether (Vorsicht! Peroxidbildung) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden kurz über MgSO₄ getrocknet und ohne weitere Aufarbeitung nach Arbeitsvorschrift II reduziert.

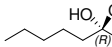
2.27 Synthese enantiomerenreiner Methyl-Alkyl-Keton- und Ethyl-Alkyl-Keton-Cyanhydrine in wasserfreiem Diisopropylether

2.27.1 (*R*)-2-Hydroxy-2-methylpentannitril

 Avicel-Cellulose (3.5 g) wird für 30 min unter Schutzgas bei 0 °C in 16 mL 0.02 M Essigsäurelösung in Diisopropylether gequollen. Dazu wird (*R*)-Oxynitrilase-Reinenzym (100 mg, 600 E, 30 E/mmol) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend werden 25 mL absoluter Diisopropylether, Pentan-2-on (1.72 g, 20.0 mmol) und wasserfreie Blausäure (2.16 g, 80.0 mmol) zugegeben und 48 h bei 0 °C gerührt.

Von der Reaktionslösung wird die Avicel-Cellulose abfiltriert, diese nochmals mit 30 mL Diisopropylether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen ohne weitere Aufarbeitung nach Arbeitsvorschrift II reduziert.

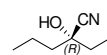
2.27.2 (*R*)-2-Hydroxy-2-methylheptannitril

 Avicel-Cellulose (6 g) wird 30 min unter Schutzgas bei 0 °C in 32 mL 0.02 M Essigsäurelösung in Diisopropylether gequollen. Dazu wird (*R*)-Oxynitrilase-Reinenzym (200 mg, 1200 E, 30 E/mmol) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend werden 50 mL absoluter Diisopropylether, Hep-

tan-2-on (4.58 g, 40.0 mmol) und wasserfreie Blausäure (4.32 g, 160 mmol) zugegeben und 48 h bei 0 °C gerührt.

Von der Reaktionslösung wird die Avicel-Cellulose abfiltriert, diese nochmals mit 30 mL Diisopropylether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen ohne weitere Aufarbeitung nach Arbeitsvorschrift II reduziert.

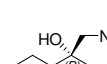
2.27.3 (*R*)-2-Ethyl-2-hydroxypentannitril

 Avicel-Cellulose (1.0 g) wird 30 min unter Schutzgas bei Raumtemperatur in 4 mL 0.02 M Essigsäurelösung in Diisopropylether gequollen. Dazu wird (*R*)-Oxynitrilase-Reinenzym (35 mg, 210 E, 42 E/mmol) gegeben und 15 min gerührt. Anschließend werden 20 mL absoluter Diisopropylether, Hexan-3-on (50 mg, 5.0 mmol) und wasserfreie Blausäure (0.42 g, 15 mmol) zugegeben und 72 h bei Raumtemperatur gerührt.

Von der Reaktionslösung wird die Avicel-Cellulose abfiltriert, diese nochmals mit 25 mL Diisopropylether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen ohne weitere Aufarbeitung nach Arbeitsvorschrift II reduziert.

2.28 Synthese enantiomerenreiner 1,1'-substituierter 2-Aminoethan-1-ole

2.28.1 (*R*)-1-Amino-2-methylpentan-2-ol **98**

 Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;
Lithiumaluminiumhydrid (0.95 g, 25 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von (*R*)-2-Hydroxy-2-methylpentannitril in Diethylether (vgl. D.2.27.1); 25 mL 2 N Natronlauge.

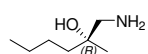
Ausbeute: 122 mg (5.2 %) braune Flüssigkeit

Siedepunkt: 51 °C bei 40 mbar

$[\alpha]_D^{20}$: positiv; wegen sehr geringer Menge und großer Verunreinigung nicht exakt bestimmbar.

IR	(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3323 s, br., 2959 vs, 2875 s, 2361 w, 1559 m, 1408 m, 1026 s, 860 w, 651 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(600 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3J = 6.93 Hz, 3 H, CH_3), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.31 – 1.42 (m, 4 H, CH_2), 1.80 (s, br., 2 H, NH_2), 2.54 (d, 2J = 12.79 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 2.61 ppm (d, 2J = 12.79 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$	(151 MHz, CDCl_3): δ = 14.9, 17.4, 24.5, 42.4, 51.1, 71.8 ppm.
MS	($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 100 (7) [$M^+ - \text{OH}$], 87 (45) [$M^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2$], 71 (39) [$M^+ - \text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{OH}$], 57 (31), 45 (100) [C_3H_7].

2.28.2 (*R*)-1-Amino-2-methylhexan-2-ol **99**



Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;

Lithiumaluminiumhydrid (2.28 g, 60.0 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von (*R*)-2-Hydroxy-2-methylpentannitril in Diethylether (vgl. D.2.26.1); 30 mL 2 N Natronlauge.

Ausbeute: 1.72 g (26.2 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 58 – 61 °C bei $2.1 \cdot 10^{-1}$ mbar.

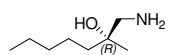
n_D^{20} : 1.448

$[\alpha]_D^{20}$: +2.03 °, $c = 0.119$ g · mL⁻¹, EtOH.

IR	(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3365 m, br., 2957 s, 2937 vs, 2862 s, 1596 w, 1467 w, 1275 w, 1262 vw, 1236 w, 1033 w, 943 w, 652 w cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$	(600 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3J = 7.12 Hz, 3 H, CH_3), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.25 – 1.43 (m, 6 H, CH_2), 1.82 (s, br., 2 H, NH_2), 2.54 (d, 2J = 12.81 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 2.60 ppm (d, 2J = 12.81 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$	(151 MHz, CDCl_3): δ = 14.2, 23.6, 24.4, 26.4, 39.7, 51.1, 71.9 ppm

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 114 (2) [$M^+ - OH$], 101 (100) [$M^+ - CH_2NH_2$], 83 (29), [$M^+ - CH_2NH_2 - OH$], 74 (58), 55 (43), 45 (80).

2.28.3 (R)-1-Amino-2-methylheptan-2-ol **100**



Allgemeine Arbeitsvorschrift **II**;

Lithiumaluminiumhydrid (1.90 g, 50.0 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von (R)-2-Hydroxy-2-methylpentannitril in Diethylether (vgl. D.2.27.2); 25 mL 2 N Natronlauge.

Ausbeute: 390 mg (6.7 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 66 – 72 °C bei $2.6 \cdot 10^{-1}$ mbar

n_D^{20} : 1.449

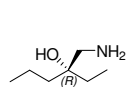
$[\alpha]_D^{20}$: +1.62 °, $c = 0.115 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, EtOH.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3368 \text{ m, br.}, 2957 \text{ s}, 2931 \text{ vs}, 2860 \text{ s}, 2361 \text{ w}, 1597 \text{ w}, 1465 \text{ m}, 1375 \text{ m}, 1307 \text{ vw}, 1226 \text{ vw}, 1151 \text{ vw}, 1094 \text{ vw}, 955 \text{ m}, 758 \text{ w}, 726 \text{ w cm}^{-1}$.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (t, ³ $J = 7.07$ Hz, 3 H, CH₃), 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.25 – 1.44 (m, 8 H, CH₂), 1.83 (s, br., 2 H, NH₂), 2.57 (d, ² $J = 12.73$ Hz, 1 H, CH₂-NH₂), 2.63 ppm (d, ² $J = 12.73$ Hz, 1 H, CH₂-NH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.0, 22.6, 23.5, 24.2, 32.5, 39.8, 50.8, 71.6$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 145 (1) [M^+], 128 (10) [$M^+ - OH$], 115 (100) [$M^+ - CH_2NH_2$], 97 (28) [$M^+ - CH_2NH_2 - OH$], 83 (16), 74 (33), 55 (90).

2.28.4 (*R*)-3-Aminomethylhexan-3-ol **101**

Allgemeine Arbeitsvorschrift II;

Lithiumaluminiumhydrid (0.38 g, 10 mmol) in 100 mL Diethylether; Lösung von (*R*)- 2-Ethyl-2-hydroxypentannitril in Diethylether (vgl. D.2.27.3); 25 mL 2 N Natronlauge.

Ausbeute: 41 mg (6.2 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 51 – 55 °C bei $1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar

n_D^{20} : 1.452

$[\alpha]_D^{20}$: +0.39 °, $c = 0.066$ g · mL⁻¹, EtOH.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3368$ m, br., 2959 vs, 2932 s, 2873 m, 2360 w, 2343 w, 1599 w, 1463 m, 1377 w, 1153 w, 1118 vw, 933 m, 738 vw cm⁻¹.

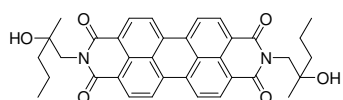
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.85$ (t, ³*J* = 7.55 Hz, 3 H, CH₃), 0.92 (t, ³*J* = 7.18 Hz, 3 H, CH₃), 1.19 – 1.48 (m, 6 H, CH₂), 1.92 (s, br., 2 H, NH₂), 2.62 ppm (s, 2 H, CH₂-NH₂).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.9, 14.7, 16.7, 29.2, 38.7, 48.2, 73.4$ ppm.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 114 (1) [*M*⁺ – OH], 101 (100) [*M*⁺ – CH₂NH₂], 83 (23), [*M*⁺ – CH₂NH₂ – OH], 74 (47), 55 (42), 45 (79).

2.29 Synthese racemischer Perylenbisimide aus 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen

2.29.1 *N,N'*-Bis-(2-methyl-2-hydroxypentyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **92**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 1-Amino-2-methylpentan-2-ol (234 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss über feines Kieselgel (Glassäule 100 x 25 mm) mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 10:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 152 mg (51.5 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.11

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3510 m, br., 3094 w, 2960 s, 2924 s, 2873 m, 2852 m, 2361 m, 2342 m, 1769 w, 1733 w, 1690 s, 1651 vs, 1582 vs, 1577 s, 1506 w, 1438 m, 1403 m, 1366 m, 1337 s, 1247 m, 1155 m, 1114 m, 1079 w, 1027 s, 857 w, 809 m, 794 m, 775 w, 746 w, 668 vw, 594 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (t, 3J = 6.97 Hz, 6 H, CH_3), 1.22 – 1.31 (m, 14 H, CH_2 und CH_3), 4.33 (d, 2J = 13.98 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.45 (d, 2J = 13.98 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 8.65 (d, 3J = 7.92 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.74 ppm (d, 3J = 7.92 Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.7, 17.1, 25.2, 29.6, 29.7, 43.6, 49.9, 73.8, 123.0, 126.5, 129.3, 132.2, 135.1, 164.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (18000), 491 (50600), 528 nm (85800).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 580 nm (0.50).

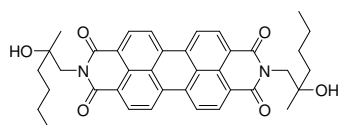
Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{exc} = 490, E₄₉₀ = 0.1893 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%) = 591 (1) [M⁺ + H], 590 (1) [M⁺], 548 (4), 547 (10) 511 (2), 505 (4), 504 (14) [M⁺ - 2 x C₃H₇], 486 (3), 461 (5), 443 (5), 420 (5), 419 (28), 418 (100) [M⁺ + 2 H - 2 x C₅H₁₁O], 401 (18), 388 (6) [M⁺ - 2 x C₆H₁₃O], 357 (3), 87 (3), 44 (5).

HRMS (C₃₈H₃₈N₂O₄): Ber. *m/z* : 590.2417
 Gef. *m/z* : 590.2413
 Δ = 0.2 mmu.

2.29.2 *N,N'*-Bis-(2-methyl-2-hydroxyhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **93**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 1-Amino-2-methylhexan-2-ol (262 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die

Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 50:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 231 mg (74.7 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.25

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3549 m, 3399 m, 2953 m, 2865 m, 2361 m, 2342 w, 1689 s, 1655 s, 1632 vs, 1594 vs, 1576 s, 1508 w, 1440 m, 1403 m, 1370 m, 1340 vs, 1254 m, 1183 vw, 1158 w, 1117 w, 1090 vw, 1045 w, 1017 w, 979 vw, 952 vw, 909 vw, 864 w, 849 w, 810 m, 796 w, 775 w, 746 w, 661 w, 598 vw cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (t, ³J = 7.12 Hz, 6 H, CH₃), 1.24 (s, 3 H, CH₃), 1.34 – 1.41 (m, 4 H, CH₂), 1.48 – 1.64 (m, 8 H, CH₂), 4.34 (d, ²J = 14.04 Hz, 2 H, CH₂-N), 4.46 (d, ²J = 14.04 Hz, 2 H, CH₂-N), 8.63 (d, ³J = 7.99 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.71 ppm (d, ³J = 7.99 Hz, 4 H, CH_{arom}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 23.1, 25.1, 25.9, 30.9, 41.1, 49.9, 73.8, 123.0, 123.3, 126.4, 129.4, 132.0, 134.9, 164.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 461 (18100), 491 (50700), 528 nm (86000).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 580 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl₃, λ_{exc} = 490, E₄₉₀ = 0.1997 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 619 (1) [M⁺ + H], 618 (1) [M⁺], 561 (9), 518 (12), 461 (5), 419 (27), 418 (100) [M⁺ + 2 H – 2 x C₆H₁₃O], 404 (20) [M⁺ + 2 H – C₆H₁₃O – C₇H₁₅O], 391 (5), 390 (10), 359 (4), 101 (6), 57 (8), 55 (8), 44 (5).

HRMS (C₃₈H₃₈N₂O₆): Ber. m/z : 618.2730

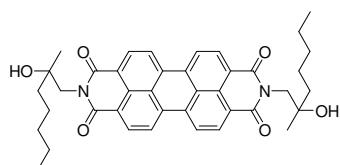
Gef. m/z : 618.2732

Δ = 0.8 mmu.

C₃₈H₃₈N₂O₄ (586.7): Ber. C: 73.77, H: 6.19, N: 4.53;

Gef. C: 72.81, H: 6.72, N: 4.11.

2.29.3 *N,N'*-Bis-(2-methyl-2-hydroxyheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **94**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 1-Amino-2-methylheptan-2-ol (290 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der

rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 40:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 227 mg (67.4 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.14

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3521 m, 3095 w, 2955 m, 2932 s, 2860 m, 2360 m, 2342 w, 1690 s, 1645 vs, 1593 vs, 1577 s, 1507 w, 1486 vw, 1438 m, 1403 m, 1364 m, 1335 s, 1252 m, 1221 w, 1156 w, 1117 w, 1091 w, 1053 w, 1018 w, 988 w, 856 w, 810 m, 795 w, 775 w 745 w, 713 vw, 658 vw, 595 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3J = 6.97 Hz, 6 H, CH_3), 1.03 (s, 6 H, CH_3), 1.21 – 1.65 (m, 16 H, CH_2), 4.31 (d, 2J = 14.04 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.43 (d, 2J = 14.04 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 8.60 (d, 3J = 8.13 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.68 ppm (d, 3J = 8.13 Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 14.1, 23.1, 25.1, 25.9, 30.9, 41.1, 49.9, 73.8, 123.0, 123.3, 126.4, 129.4, 132.0, 134.9, 164.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (18100), 491 (50900), 528 nm (86200).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 580 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute:

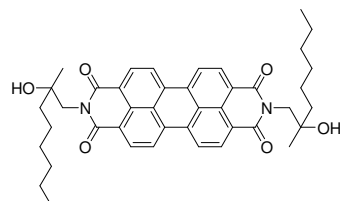
(CHCl_3 , λ_{exc} = 490, E_{490} = 0.1931 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 647 (1) [M^+ + H], 646 (1) [M^+], 610 (7), 575 (15), 557 (9), 532 (19), 514 (16), 501 (7), 444 (10), 419 (41) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$], 418 (50), 417 (10), 405 (33), 404 (100) [M^+ + 2 H – $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$ – $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 391 (20), 390 (48) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 376 (6), 345 (6), 55 (6), 43 (6).

HRMS (C₃₈H₃₈N₂O₄): Ber. m/z : 646.3043
 Gef. m/z : 646.3035
 $\Delta = -0.2$ mmu

C₃₈H₃₈N₂O₄ (586.7): Ber. C: 74.28, H: 6.55, N: 4.33;
 Gef. C: 73.39, H: 6.44, N: 4.35.

2.29.4 *N,N'*-Bis-(2-methyl-2-hydroxyoctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **95**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 1-Amino-2-methyloctan-2-ol (319 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 40:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 145 mg (43.0 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.22

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3520 m, 3096 w, 2955 s, 2933 s, 2860 m, 2360 m, 2342 w, 1691 s, 1645 vs, 1593 vs, 1577 s, 1508 w, 1486 vw, 1438 m, 1404 m, 1364 m, 1335 s, 1252 m, 1221 w, 1156 w, 1117 w, 1091 w, 1053 w, 1018 w, 988 w, 856 w, 810 m, 795 w, 775 w 745 w, 713 vw, 658 vw, 595 vw cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, ³J = 6.59 Hz, 6 H, CH₃), 1.16 – 1.63 (m, 26 H, CH₂ und CH₃), 4.31 (d, ²J = 13.86 Hz, 2 H, CH₂-N), 4.44 (d, ²J = 13.86 Hz, 2 H, CH₂-N), 8.63 (d, ³J = 8.18 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.70 ppm (d, ³J = 8.18 Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 14.1, 22.6, 23.6, 25.0, 29.6, 29.9, 31.8, 41.4, 71.8, 110.0, 123.0, 123.1, 123.3, 126.4, 129.4, 132.0, 134.9, 164.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 461 (18100), 491 (50800), 528 \text{ nm} (86100)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 537 (1.00), 580 \text{ nm} (0.50)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.1785 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%) = 675 (1) [$M^+ + \text{H}$], 674 (3) [M^+], 614 (2), 590 (16), 589 (43), 571 (8), 547 (18), 546 (52) [$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$], 528 (14), 461 (19), 460 (12), 443 (16), 420 (15), 419 (100) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 418 (63), 417 (22), 405 (33), 404 (78) [$M^+ + 2 \text{ H} - \text{C}_9\text{H}_{19}\text{O} - \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 391 (17), 390 (43) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}$], 373 (7), 359 (9), 333 (7), 69 (8), 58 (7), 43 (7).

HRMS ($\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 674.3356

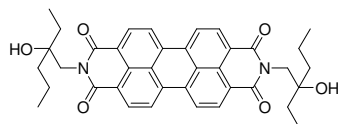
Gef. m/z : 674.3366

$\Delta = 1.6 \text{ mmu}$

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (586.7): Ber. C: 74.75, H: 6.87, N: 4.15;

Gef. C: 73.80, H: 6.65, N: 3.86.

2.29.5 *N,N'*-Bis-(2-ethyl-2-hydroxypentyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **96**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 3-Aminomethylhexan-3-ol (234 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe

von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 216 mg (69.8 %) metallic-roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.38

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3512 m, 3098 vw, 2957 m, 2931 m, 2870 w, 2361 w, 2342 w, 1694 s, 1649 vs, 1591 vs, 1577 s, 1508 w, 1486 vw, 1437 w, 1402 m, 1379 w, 1340 s, 1252 m, 1154 w, 1130 vw, 1116 w, 1084 vw, 1041 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (t, 3J = 6.86 Hz, 6 H, CH_3), 1.02 (t, 3J = 7.21 Hz, 6 H, CH_3), 1.42 – 1.63 (m, 12 H, CH_2), 4.39 (s, 4 H, CH_2), 8.62 (d, 3J = 7.98 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.69 ppm (d, 3J = 7.98 Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 7.8, 14.8, 16.7, 30.2, 39.6, 48.4, 123.0, 123.3, 126.4, 129.4, 132.0, 134.9, 165.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (18000), 491 (50700), 528 nm (85900).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 580 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , λ_{exc} = 490, E_{490} = 0.2104 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 619 (1) [M^+ + H], 618 (2) [M^+], 590 (9), 589 (23), 575 (25), 518 (44), 500 (16), 488 (7), 475 (11), 457 (10), 420 (12), 419 (100), [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 418 (16), 417 (16), 404 (87), 390 (45) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$]. 101 (12), 59 (8).

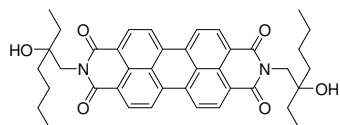
HRMS ($\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 618.2730

Gef. m/z : 618.2709

Δ = -1.5 mmu.

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$ (618.7): Ber. C: 73.77, H: 6.19, N: 4.53;

Gef. C: 72.83, H: 6.21, N: 4.53.

2.29.6 *N,N'*-Bis-(2-ethyl-2-hydroxyhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **97**


Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 3-Aminomethylheptan-3-ol (291 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe

von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 210 mg (78.5 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.43

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3513 m, 3094 w, 2958 s, 2932 s, 2862 s, 1689 s, 1644 s, 592 s, 1576 s, 1506 w, 1438 w, 1402 m, 1372 m, 1338 s, 1248 m, 1145 w, 1114 w, 1088 w, 1027 w, 995 w, 857 w, 810 m, 794 w, 774 w, 752 w cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.95 (t, 3J = 7.32 Hz, 6 H, CH_3), 1.02 (t, 3J = 7.32 Hz, 6 H, CH_3), 1.35-1.65 (m, 16 H, 8 CH_2), 1.83-1.87 (m, 2 H, 2 OH), 4.35-4.41 (m, 4 H, CH_2), 8.39 (d, 3J = 8.06 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.54 ppm (d, 3J = 8,06 Hz, 4 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 6.8, 13.1, 22.4, 24.6, 32.7, 36.0, 47.3, 74, 5, 121.9, 122.1, 125.0, 128.1, 130.7, 133.4, 163.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (18000), 491 (50900), 528 nm (86200).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 580 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , λ_{exc} = 490, E_{490} = 0.1745 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

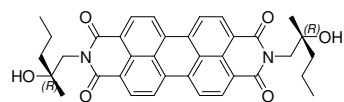
MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 646 (1) [M^+], 617 (9) [$M^+ - 2 \text{ OH}$], 589 (11) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 532 (16) [$M^+ - 2 \text{ C}_4\text{H}_9$], 475 (3), 419 (26), 418 (100) [$M^+ - 2 \text{ C}_7\text{H}_{15}\text{O}$], 404 (8), 390 (6) [$M^+ - 2 \text{ C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 387 (2), 361 (2), 359 (2), 115 (4), 59 (2), 55 (3).

HRMS ($\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 646.3043
 Gef. m/z : 646.3023
 $\Delta = -1.3 \text{ mmu}$

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ (646.3): Ber. C 74.28, N 4.33, H 6.55;
 Gef. C 73.00, N 4.19, H 6.50.

2.30 Synthese chiraler Metallglanzfarbstoffe aus enantiomerenreinen 1,1'-substituierten 2-Aminopropan-1-olen

2.30.1 *N,N'*-Bis-[(*R*)-2-methyl-2-hydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **102**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 1-Amino-2-(*R*)-methylpentan-2-ol **98** (234 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss über feines Kieselgel (Glassäule 100 x 25 mm) mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 10:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 31 mg (9.6 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 10:1) = 0.11

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3510 m, br., 3094 w, 2960 s, 2924 s, 2873 m, 2852 m, 2361 m, 2342 m, 1769 w, 1733 w, 1690 s, 1651 vs, 1582 vs, 1577 s, 1506 w, 1438 m, 1403 m, 1366 m,

1337 s, 1247 m, 1155 m, 1114 m, 1079 w, 1027 s, 857 w, 809 m, 794 m, 775 w, 746 w, 668 vw, 594 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ (t, $^3J = 6.89$ Hz, 6 H, CH_3), 1.21 – 1.32 (m, 14 H, CH_2 und CH_3), 4.34 (d, $^2J = 14.14$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.45 (d, $^2J = 14.14$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 8.67 (d, $^3J = 7.84$ Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.73 ppm (d, $^3J = 7.84$ Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.7, 17.0, 25.1, 29.6, 29.7, 43.6, 49.9, 73.8, 123.0, 126.5, 129.4, 132.1, 135.0, 164.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 461 (18100), 491 (50700), 528 \text{ nm} (86000)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 537 (1.00), 580 \text{ nm} (0.50)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

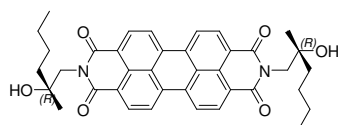
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$, $E_{490} = 0.2004 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%) = 591 (2) [$M^+ + \text{H}$], 590 (4) [M^+], 575 (6), 548 (13), 547 (32), 529 (5), 505 (16), 504 (52) [$M^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7$], 486 (11), 461 (13), 443 (12), 420 (15), 419 (88), 418 (100) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$], 404 (60), 391 (14), 390 (33) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 87 (10), 45 (10).

HRMS ($\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 590.2817
Gef. m/z : 590.2827
 $\Delta = 1.6 \text{ mmu}$

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$ (590.7): Ber. C: 73.20, H: 5.80, N: 4.74;
Gef. C: 69.45, H: 5.86, N: 3.62.

2.30.2 *N,N'*-Bis-[(*R*)-2-methyl-2-hydroxyhexyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **103**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 1-Amino-2-(*R*)-methylhexan-2-ol **99** (262 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die

Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 50:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 228 mg (73.7%) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.25

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3549 m, 3399 m, 2953 m, 2865 m, 2361 m, 2342 w, 1689 s, 1655 s, 1632 vs, 1594 vs, 1576 s, 1508 w, 1440 m, 1403 m, 1370 m, 1340 vs, 1254 m, 1183 vw, 1158 w, 1117 w, 1090 vw, 1045 w, 1017 w, 979 vw, 952 vw, 909 vw, 864 w, 849 w, 810 m, 796 w, 775 w, 746 w, 661 w, 598 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.95 (t, 3J = 7.33 Hz, 6 H, CH_3), 1.23 (s, 3 H, CH_3), 1.34 – 1.40 (m, 4 H, CH_2), 1.48 – 1.64 (m, 8 H, CH_2), 4.34 (d, 2J = 14.14 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.45 (d, 2J = 14.14 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 8.64 (d, 3J = 8.07 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.71 ppm (d, 3J = 8.07 Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 23.1, 25.1, 25.9, 30.9, 41.1, 49.9, 73.8, 123.0, 123.3, 126.4, 129.4, 132.0, 134.9, 164.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (18100), 491 (50800), 528 nm (86100).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 580 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute:

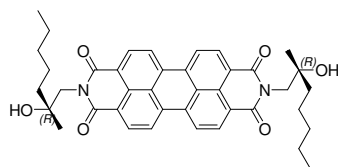
(CHCl_3 , λ_{exc} = 490, E_{490} = 0.1878 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%) = 619 (1) [M^+ + H], 618 (1) [M^+], 603 (1), 561 (8), 518 (12), 461 (6), 443 (5), 419 (24), 418 (100) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 404 (20), 390 (18) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$].

HRMS (C₃₈H₃₈N₂O₆): Ber. m/z : 618.2730
 Gef. m/z : 618.2718
 $\Delta = -0.6$ mmu.

C₃₈H₃₈N₂O₆ (618.7): Ber. C: 73.77, H: 6.19, N: 4.53;
 Gef. C: 72.85, H: 6.14, N: 4.45.

2.30.3 *N,N'*-Bis-[(*R*)-2-methyl-2-hydroxyheptyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **104**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), 1-Amino-2-(*R*)-methylheptan-2-ol **100** (290 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen

wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 40:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 213 mg (65.8 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.14

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3521$ m, 3095 w, 2955 m, 2932 s, 2860 m, 2360 m, 2342 w, 1690 s, 1645 vs, 1593 vs, 1577 s, 1507 w, 1486 vw, 1438 m, 1403 m, 1364 m, 1335 s, 1252 m, 1221 w, 1156 w, 1117 w, 1091 w, 1053 w, 1018 w, 988 w, 856 w, 810 m, 795 w, 775 w 745 w, 713 vw, 658 vw, 595 vw cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.91$ (t, ³ $J = 6.88$ Hz, 6 H, CH₃), 1.23 (s, 6 H, CH₃), 1.32 – 1.39 (m, 8 H, CH₂), 1.49 – 1.64 (m, 8 H, CH₂), 4.34 (d, ² $J = 14.14$ Hz, 2 H, CH₂-N), 4.45 (d, ² $J = 14.14$ Hz, 2 H, CH₂-N), 8.65 (d, ³ $J = 7.99$ Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.71 ppm (d, ³ $J = 7.99$ Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 23.1, 25.2, 25.8, 30.9, 41.1, 49.9, 73.9, 123.0, 123.2, 126.4, 129.4, 132.0, 134.8, 165.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 461 (18000), 491 (50700), 528 \text{ nm} (85900)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 537 (1.00), 580 \text{ nm} (0.50)$.

Fluoreszenzquantenausbeute:

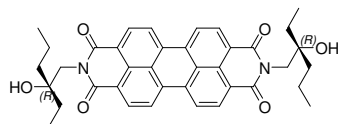
($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 490, E_{490} = 0.1931 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%) = 647 (1) [$M^+ + \text{H}$], 646 (1) [M^+], 610 (2), 575 (8), 532 (10), 461 (7), 443 (8), 419 (26), 418 (100) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$], 404 (29), 391 (13), 390 (21) [$M^+ + 2 \text{ H} - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$], 44 (9).

HRMS ($\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 646.3043
 Gef. m/z : 646.3031
 $\Delta = -0.7 \text{ mmu}$

$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (664.8): Ber. C: 72.27, H: 6.67, N: 4.21;
 Gef. C: 72.74, H: 6.47, N: 4.25.

2.30.4 *N,N'*-Bis-[(*R*)-2-ethyl-2-hydroxypentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **105**



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid **1** (196 mg, 0.50 mmol), (*R*)-3-Aminomethylhexan-3-ol **101** (234 mg, 2.00 mmol) und Imidazol (5.0 g) werden 2.5 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die

Zugabe von 2 M Salzsäure (80 mL) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der rote Niederschlag abgesaugt und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird im Anschluss durch Säulenchromatographie über feines Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 20:1 aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem orange fluoreszierendem Vorlauf als intensiv rote Bande. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 180 mg (58.2 %) rotglänzender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.38

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3512 m, 3098 vw, 2957 m, 2931 m, 2870 w, 2361 w, 2342 w, 1694 s, 1649 vs, 1591 vs, 1577 s, 1508 w, 1486 vw, 1437 w, 1402 m, 1379 w, 1340 s, 1252 m, 1154 w, 1130 vw, 1116 w, 1084 vw, 1041 vw, 1025 w, 1007 w, 989 w, 906 vw, 857 w, 810 m, 795 w, 774 w, 756 m, 712 vw, 668 vw, 596 vw cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.95 (t, 3J = 6.89 Hz, 6 H, CH_3), 1.01 (t, 3J = 7.46 Hz, 6 H, CH_3), 1.45 – 1.64 (m, 12 H, CH_2), 3.49 (s, 2 H, OH), 4.40 (s, 4 H, CH_2), 8.63 (d, 3J = 8.04 Hz, 4 H, CH_{arom}), 8.70 ppm (d, 3J = 7.91 Hz, 4 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 7.8, 14.8, 16.7, 30.2, 39.6, 48.4, 123.0, 123.3, 126.4, 129.4, 132.0, 134.9, 165.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 461 (18100), 491 (50900), 528 nm (86300).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537 (1.00), 580 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute:

(CHCl_3 , λ_{exc} = 490, E_{490} = 0.2018 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%) = 619 (1) [M^+ + H], 618 (1) [M^+], 600 (2), 590 (6), 575 (9), 553 (5), 518 (14), 500 (10), 461 (5), 457 (7), 443 (5), 419 (22), 418 (100) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 404 (28), 390 (13) [M^+ + 2 H – 2 x $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$]. 101 (7), 55 (6), 44 (16).

HRMS ($\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 618.2730

Gef. m/z : 618.2718

Δ = -0.6 mmu.

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$ (618.7): Ber. C: 73.77, H: 6.19, N: 4.53;

Gef. C: 72.84, H: 6.19, N: 4.43.

E. Anhang

E. 1 Verwendete Abkürzungen und Einheiten

abs.	absolut
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
Ber.	Berechnet
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
°C	Temperaturskala in Grad Celsius
CAS	Chemical abstracts service
cm⁻¹	Wellenzahl
cod	Cyclooctadien
δ	Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard; gemessen in ppm
DBU	Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF	Dimethylformamid
DMPU	1,3-Dimethylhexahydro-2-pyrimidon
<i>E</i>	Molarer Extinktionskoeffizient
eq	Äquivalent
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute
Gef.	Gefunden
h	Stunde
HMRS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDA	Lithiumdiisoproylamid
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molar
MBBA	4-Butyl- <i>N</i> -(4-methoxybenzyliden)anilin
mg	Milligramm = 10 ⁻³ g

MHz	Megahertz = 10^6 Hertz
μmol	Mikromol = 10^{-6} Mol
Min	Minute
mL	Milliliter = 10^{-3} Liter
mmol	Millimol = 10^{-3} Mol
MPLC	Medium pressure liquid chromatography
MS	Massenspektrometrie
N	Normalität
nbd	Norbornadien
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Magnetische Kernresonanz
nm	Nanometer = 10^{-9} m
ppm	Parts per million
proz.	Prozentig
R	Rest
Red-Al®	Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid
R_f	Retentionsfaktor
sog.	Sogenannt
Temp.	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
z. B.	zum Beispiel

E. 2 Verwendete Feinchemikalien

(S)-(+)-2-Aminobutan-1-ol, $\geq 98\%$, Aldrich,
(S)-(+)-2-Aminopentan-1-ol, $\geq 98\%$, Aldrich,
3-Amino-1,2-propandiol
(R)-3-Amino-1,2-propandiol
(S)-3-Amino-1,2-propandiol
3-Aminopropan-1-ol, 99 %, Acros
(S)-(+)-2-Aminopropan-1-ol, $\geq 98\%$, Aldrich,
2-Aminoheptan, 98 %, Acros
(R)-(-)-2-Aminoheptan, $\geq 98\%$, Aldrich,
(S)-(+)-2-Aminoheptan, $\geq 98\%$, Aldrich,
2-Aminohexan-1-ol, 99%, Acros
(R)-(-)-2-Aminohexan-1-ol, $\geq 98\%$, Acros,
(S)-(+)-2-Aminohexan-1-ol, $\geq 98\%$, Aldrich,
L-Asparagin-Monohydrat, $\geq 98\%$, Acros,
Avicel-Cellulose, Fluka,
Benzylchloroformiat, 97 %, Acros,
(R)-(+)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl, $\geq 99\%$, Acros,
(S)-(-)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl, $\geq 99\%$, Acros,
1-Brombutan, $\geq 98\%$, Fluka,
1-Bromethan, $\geq 98\%$, Fluka,
1-Bromhexan, 99 %, Acros,
(S)-(+)-1-Brom-2-methylbutan, 99 %, Aldrich,
1-Brompropan, $\geq 98\%$, Fluka,
tert-Butylalkohol, $> 99\%$, Acros,
4-Butyl-*N*-(4-methoxybenzyliden)anilin (MBBA), 98 %, Aldrich,
Chinin, 99 %, Acros,
Citronensäure-Monohydrat, 99 %, Acros,
Cyanessigsäure, $> 98\%$, Fluka,
Cyanessigsäureethylester, 97 %, Aldrich,
Cyclododecen, *cis/trans*-Mischung, 97 %, Fluka,
DBU, 98 %, Acros,
(R)-(+)-1,2-Diaminopropan, $> 98\%$, Aldrich,
DIBAL, 1.0 M Lösung in Hexan, Aldrich,
[Dichloro(cycloocta-1,5-dien)ruthenium(II)]_n, 95 %, Aldrich,

(-)-Ephedrinhydrochlorid, $\geq 99\%$, Fluka
Glyoxal, 40 gewichtsprozentige Lösung in Wasser, Aldrich,
Hexanal, 96 %, Fluka,
4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 97 %, Acros,
Imidazol, BASF,
1-Iodbutan, 98 %, Acros,
Iodethan, 98 %, Acros,
Iodmethan, 98 %, Acros,
1-Iodpropan, 98 %, Acros,
LDA-Lösung, 2 M in THF, Aldrich,
Lithiumaluminiumhydrid, 95 %, Pulver, Acros,
(S)-(+)-Mandelsäure, $\geq 99\%$, Fluka,
MBBA (4-Butyl-N-(4-methoxybenzyliden)anilin), 98 %, Aldrich,
(S)-(+)-2-Methylbutan-1-ol, 98 %, Aldrich,
Methylchloroformiat, 99 %, Acros,
Natriumacetat, 98 %, Acros,
Natriumacetat (wasserfrei), $\geq 99\%$, Fluka,
Natriumamid, 99 %, Acros,
Natriumborhydrid, $\geq 98\%$, Acros,
Natriumethanolat in Ethanol, 21 gewichtsprozentige Lösung in Ethanol, Acros,
Natriumhydrid, 60 prozentige Dispersion in Paraffin, Aldrich,
Natriumethanolat, 25 gewichtsprozent in Methanol, Aldrich,
Pd/C, 5 Prozent Palladium auf Aktivkohle, Acros,
Pentandial, 50 gewichtsprozentige Lösung in Wasser, Aldrich,
Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid, BASF,
DL-Phenylalanin, $\geq 98\%$, Acros,
D-Phenylalanin, $\geq 98\%$, Acros,
L-Phenylalanin, $\geq 98\%$, Acros,
(R)-(+)-1-Phenylethylamin, $\geq 99\%$, Acros,
(S)-(-)-1-Phenylethylamin, $\geq 99\%$, Acros,
Pivalaldehyd, 98 %, Acros,
Red-Al[®], 70 gewichtsprozentige Lösung in Toluol, Acros,
Rh(I)(nbd)₂BF₄, Aldrich,
1,1,4,4-Tetramethoxybutan, $\geq 97\%$, TCI,
1,1,3,3-Tetramethoxypropan, 99 %, Aldrich,
L-Tryptophanol, $\geq 98\%$, Aldrich,
L-Tyrosinol-hydrochlorid, $\geq 98\%$, Aldrich.

E. 3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Synthese von S-13 - Beispiel für einen gut löslichen Perylenfarbstoff.....	2
Abb. 2: Synthese unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe.	3
Abb. 3: Berechnete Molekülorbitale des Perylen-Chromophors. Links: HOMO (π_0, a_u), rechts: LUMO (π_0^*, b_g).	7
Abb. 4: Symmetrisch-substituierte chirale Perylenbisimide (links) und unsymmetrisch- substituierte chirale Perylenbisimide (rechts).	8
Abb. 5: Beispiele für chirale (bichromophore) Perylenfarbstoffe mit CD-Effekten.....	9
Abb. 6: Perylenfarbstoffe als inverses König'sches Farbsystem; A: Akzeptor; D: Donor.	9
Abb. 7: Synthese von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetra-(S)-2-methylbutylester 2.	10
Abb. 8: Synthese des chiralen, gesättigten Perylenamidinimids 4, 4b und des chiralen bichromophoren Perylenfarbstoffes 5.	11
Abb. 9: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung 2 (blau) und der Verbindung 4 (rot).	12
Abb. 10: CD-Spektren der Verbindungen 2 (türkis), 4 (rosa) und 5 (blau) und Absorptionsspektrum von Verbindung 5 (rot).	13
Abb. 11: Chirale bichromophore Silikone.	14
Abb. 12: Synthese unsymmetrisch substituierter chiraler Perylenbisimide 6, 7 und 8 mit zwei benachbarten Hydroxygruppen in 1,2-Position.....	15
Abb. 13: Ozonolyse von Cyclododecen.	16
Abb. 14: Synthese der chiralen Bichromophore 9 bis 23.....	17
Abb. 15: Mit schwarzem Kreis gekennzeichnet: neu gebildete stereogene Zentren der Dioxolanringe.....	18
Abb. 16: Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von Verbindung 13; aufgespaltete Signale des neu gebildeten Stereozentrums in 2- bzw. 2'-Position des Dioxolanrings im Verhältnis 1/3 zu 2/3.	19
Abb. 17: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen 18 (blau), 19 (rosa) und 20(rot); rechter Einschub: Vergrößerung der mittleren Perylenschwingungsbande bei 490 nm.	20
Abb. 18: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen 14 (blau), 17 (rosa), 20 (gelb) und 23 (türkis).	21
Abb. 19: Lösungen chiraler bichromophorer Perylenfarbstoffe; von links nach rechts: Bichromophore aus Propandial, Butandial, Pentandial und Dodecandial.	21
Abb. 20: Kinetikmessung der säurekatalysierten Umsetzung einer 1:1 Mischung aus 22 und 23 zu 21; linker Einschub: Vergrößerung des isosbestischen Punktes bei 541 nm. .	22
Abb. 21: CD-Spektren der Verbindungen 18 (blau), 19 (rosa) und 20 (grün) und Absorptionsspektrum von Verbindung 19 (rot).	24
Abb. 22: CD-Spektren der Verbindungen 21 (blau), 22 (rosa) und 23 (grün) und Absorptionsspektrum von Verbindung 22 (rot).	25
Abb. 23: CD-Spektren der Verbindungen 13 (blau), 16 (rosa), 19 (türkis) und 22 (grün) und Absorptionsspektrum von Verbindung 22 (rot).	26
Abb. 24: CD-Spektren der Verbindungen 14 (blau), 17 (rosa), 20 (türkis) und 23 (grün) und Absorptionsspektrum von Verbindung 22 (rot).	26
Abb. 25: S-13 Mono-Diazepino-Perylenfarbstoff 23.....	28
Abb. 26: Symmetrisch substituierte chirale Farbstoffe 25 - 27 aus 2-Aminoheptan.	29
Abb. 27: Reflektionsspektren der symmetrischen Perylenbismide 25 (türkis), 26 (blau) und 27 (rot).....	30

Abb. 28: Synthese der unsymmetrisch substituierten chiralen Farbstoffe 28 – 30.	31
Abb. 29: Festkörperfluoreszenzspektren von S-9 (rot), S-13 (blau), 28 (rosa) und 29 (türkis).	32
Abb. 30: Syntheser chiraler Diazepinoperylene.	33
Abb. 31: Synthese von 36.	34
Abb. 32: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen 34 (rot) und 35 (blau).	35
Abb. 33: Überlegung zum Entstehen eines CD-Effektes bei chiralen Diazepinoperylenen. ...	36
Abb. 34: CD-Spektrum der Verbindungen 31 (türkis), 33 (grün) und 34 (blau); Absorptionsspektrum von 34 (rot).	36
Abb. 35: CD-Spektrum der Verbindung 32 (blau); Absorptionsspektrum von 32 (rot).	37
Abb. 36: CD-Spektrum der Verbindung 35 (blau); Absorptionsspektrum der Verbindung 35 (rot).	37
Abb. 37: Überlegung zum Entstehen eines CD-Effektes bei Verbindung 36.	38
Abb. 38: CD-Spektrum der Verbindung 36 (blau); Absorptionsspektrum der Verbindung 36 (rot).	39
Abb. 39: Schematischer Aufbau einer Ulbricht-Kugel; Blick von oben.	41
Abb. 40: Grundstruktur stabiler Metallglanzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide.	43
Abb. 41: Synthese achiraler γ -Hydroxy-Aminoalkohole am Beispiel von 2-Aminomethyl-2- propylpentan-1-ol.	43
Abb. 42: Synthesemöglichkeiten für alkylierte Cyanessigsäureester und 2,2'-substituierte 3-Aminopropan-1-ole.	45
Abb. 43: Direkte Verseifung von Cyanooctansäureethylester zur freien Carbonsäure durch Umsatz mit Alkyljodid und Natriumethanolat.	46
Abb. 44: Synthetisierte Cyanessigsäurederivate 37, 38, 40 bis 45.	46
Abb. 45: Synthese der racemischen Farbstoffe 52 bis 57 aus 2,2'-substituierten 3- Aminopropan-1-olen.	47
Abb. 46: Metallglanz der Farbstoffe 57, 56 und 53 (von links).	48
Abb. 47: Festkörper-Reflektionsspektren der Farbstoffe 52 bis 57.	49
Abb. 48: Enantioselektive Hydrierung der <i>E</i> -konfigurierten Cyanacrylate 44 und 45.	50
Abb. 49: Synthese des (<i>S</i>)-BINAP-Ru(II) Katalysators 58.	50
Abb. 50: Synthese des (<i>R</i>)-BINAP-Rh(I) Katalysators 59.	51
Abb. 51: Enantioselektive Hydrierung von 44/45 mit 58/59.	51
Abb. 52: Zur Bestimmung des Umsatzes relevante ¹ H-NMR-Signale.	52
Abb. 53: Reduktion zu 60 und Synthese von 61.	53
Abb. 54: Reduktion von 44/45 zum ungesättigtem Aminoester bzw. Aminoalkohol.	53
Abb. 55: Synthese von 64a.	56
Abb. 56: Racematspaltung racemischer Cyanessigsäuren und Aminoalkohole.	56
Abb. 57: Retrosynthetische Überlegung zur Synthese chiraler γ -Hydroxy-Amine.	57
Abb. 58: Synthese eines Evans-Auxiliars aus L-Phenylalanin und anschließender Verwendung in einer diastereoselektiven Synthese.	58
Abb. 59: Zweifache asymmetrische Alkylierung von Cyanessigsäure unter Verwendung von chiralen Pyrrolidinen.	59
Abb. 60: Synthese des Imidazolidinon-Auxiliars 65 und Synthese von 66.	59
Abb. 61: Syntheserversuch der zweifachen Alkylierung von 66.	60
Abb. 62: Umsatz von 66 mit Butyljodid.	61
Abb. 63: Synthese des Pyrimidinonauxiliars 68 aus L-Asparagin.	61
Abb. 64: Synthese des chiralen Aminoalkohols 71, ausgehend vom Pyrimidinonauxiliar 68.	62
Abb. 65: Synthese der chiralen Metallglanzfarbstoffe 72, 73 und 74.	63
Abb. 66: Reflektionsspektren der Farbstoffe 72-74; 72 (rosa), 73 (rot) und 74 (blau).	64

Abb. 67: Rethrosynthesekonzept zur Variation von 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen. Aminosäuren als Ausgangsmaterial für chirale 2,2'-substituierte 2-Aminoethan-1-ole.	65
Abb. 68: Synthese der symmetrisch substituierten Perylenbisimide 75 bis 85 aus reduzierten Aminosäuren.	66
Abb. 69: Metallglanz der Farbstoffe 81 (links) und 77 (rechts).	67
Abb. 70: Festkörper-Reflektionsspektren der Farbstoffe 75 bis 85.	68
Abb. 71: CD-Spektren der Verbindungen 75 (grün), 76 (blau) und 77 (rosa); Absorptionsspektrum der Verbindung 77 (rot).	69
Abb. 72: Rethrosynthesekonzept zur Variation von 2,2'-substituierten 3-Aminopropan-1-olen. Cyanhydrine als Ausgangsmaterial für chirale 1,1'-substituierte 2-Aminoethan-1-ole.	70
Abb. 73: Darstellung von 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen aus Cyanhydrinen.	70
Abb. 74: Symmetrisch substituierte Metallglanzfarbstoffe 92 bis 97 aus racemischen β -Hydroxy-Alkyl-Aminen.	71
Abb. 75: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Farbstoff 96.	72
Abb. 76: Metallglanz Farbstoff 96.	72
Abb. 77: Reflektionsspektren der Farbstoffe 92-97; 92 (blau), 93 (lila), 94 (grün), 95 (braun), 96 (rot) und 97 (rosa); Absorptionsspektrum von 96 (schwarz).	73
Abb. 78: Racematspaltung von 1,1'-substituierten 2-Aminoethan-1-olen mit (<i>S</i>)-(+)-Mandelsäure	74
Abb. 79: Synthetische Vielfalt enantiomerenreiner Cyanhydrine.	75
Abb. 80: Enzymatische Synthese von (<i>R</i>)-Mandelonitril in der Bittermandel.	76
Abb. 81: Herstellung des Harzes für die Affinitätschromatographie.	77
Abb. 82: Enzymkatalysierte Umsetzung von Alkyl-Ketonen zu (<i>R</i>)-Cyanhydrinen.	79
Abb. 83: Symmetrisch substituierte Metallglanzfarbstoffe 102 bis 105 aus enantiomerenreinen (<i>R</i>)-1,1'-Alkyl-substituierter 2-Aminoethan-1-ole.	80
Abb. 84: Reflektionsspektren der Farbstoffe 102-105; 102 (türkis), 103 (rosa), 104 (grün), 105 (blau); Absorptionsspektrum von 105 (rot).	81
Abb. 85: Anordnung von Molekülen in verschiedenen thermotropen Flüssigkristallen; von links: nematische, smektische und cholesterische Phase.	82
Abb. 86: Für LCICD-Untersuchungen eingesetzte Farbstoffe 26, 82 und 105 sowie der verwendete Flüssigkristall MBBA.	86
Abb. 87: Flüssigkristallinduzierte CD-Spektren der Farbstoffe 26 (türkis), 82 (grün) und 105 (blau). Absorptionsspektrum MBBA und S-13 (rot).	87
Abb. 88: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Fluorespolarisation; M: Monochromator; D: Detektor.	89
Abb. 89: Ursprung der Polarisation.	90
Abb. 90: Ursprung der Anisotropie.	91
Abb. 91: Photoselektion und Wahrscheinlichkeitsverteilung von Fluorophoren.	91
Abb. 92: Polarisation bei Fluoreszenzanregungsspektren; 79 (orange), 96 (gelb), 103 (braun), 29 (türkis), 83 (rosa), 93 (rot) und S-13 (grün); Fluoreszenzanregungsspektrum S-13 (blau).	95
Abb. 93: Polarisationspektren der Festkörperfluoreszenzfarbstoffe S-9(rosa), S-13 (rot), 28 (türkis) und 29 (grün); Emissionsspektrum von 29 (blau).	96
Abb. 94: Polarisationspektren der Festkörperfluoreszenzfarbstoffe 25 (rosa), 26 (türkis) und 27 (rot); Emissionsspektrum von 26 (blau).	97
Abb. 95: Polarisationspektren der Verbindungen 79 (gelb), 78 (türkis), 77 (rot), 83 (braun), 75 (rosa) und S-13 (grün); Emissionsspektrum von 77 (blau).	98
Abb. 96: Polarisationspektren der Verbindungen 95 (grün), 96 (rot), 103 (braun), 105 (orange), 96 (türkis) und 93 (rosa); Emissionsspektrum von 96 (blau).	99

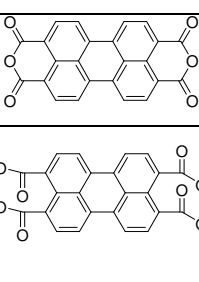
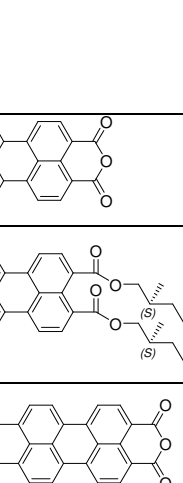
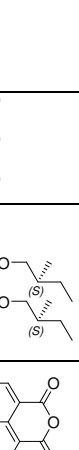
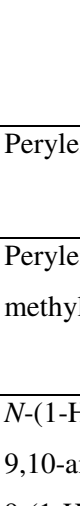
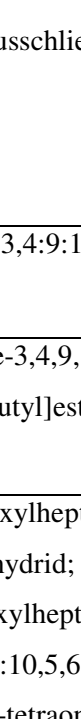
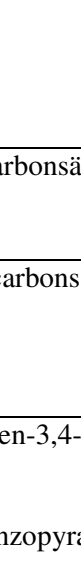
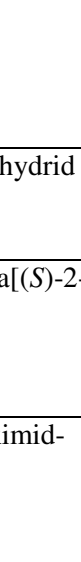
Abb. 97: Pulverdiffraktogramm von 96 (schwarz) und 96 aus Chloroform umkristallisiert (grau). 100

E. 4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chirale, aliphatische bichromophore Perylenfarbstoffe.....	17
Tabelle 2: Chirale Diazepinoperylene.....	33
Tabelle 4: Asymmetrische Hydrierungen von Cyanacrylaten.	51
Tabelle 5: Racematspaltung chiraler Cyanessigsäuren mit Chinin.....	55
Tabelle 6: Racematspaltung 2,2'-substituierter 3-Aminopropan-1-ole mit (<i>S</i>)-(+)-Mandelsäure.	57
Tabelle 7: Metallglanzeigenschaften der Farbstoffe 75 bis 85 im Überblick.	67
Tabelle 8: Synthetisierte der racemischen 1,1'-Alkyl-substituierten 2-Aminoethan-1-ole 86 bis 91.....	71
Tabelle 9: Racematspaltung von 1,1'-substituierten 2-Aminopropan-1-olen mit Mandelsäure.	74
Tabelle 10: Synthetisierte (<i>R</i>)-kofigurierte Aminoalkohole aus (<i>R</i>)-Alkyl-Cyanhydrinen.....	79
Tabelle 11: Durchgeführte asymmetrische Hydrierungen von Cyanacrylaten.	179

E. 5 Auflistung der nummerierten Verbindungen

Die Benennung der aufgeführten Verbindungen wird auf zwei unterschiedliche Vorgehensweisen durchgeführt. Sofern möglich wird die exakte Bezeichnung nach IUPAC bzw. CAS angegeben.^{viii} Bei Perylenfarbstoffen wird zusätzlich, in manchen Fällen auch ausschließlich, der Trivialname nach der allgemein üblichen Perylen-Nomenklatur aufgeführt.

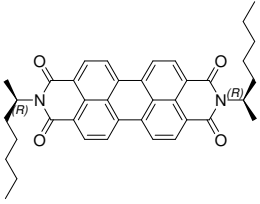
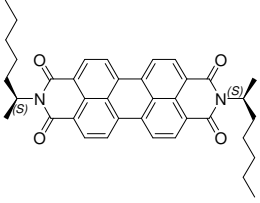
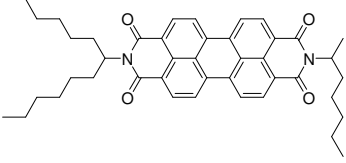
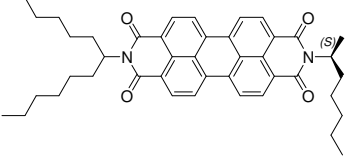
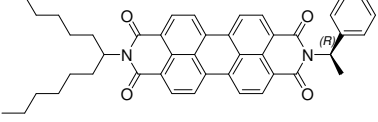
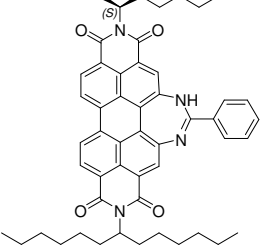
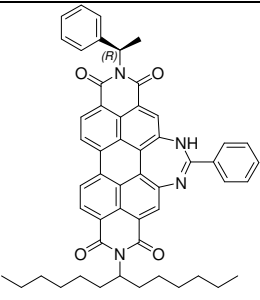
(1)		Perylen-3,4:9:10-tetracarbonsäurebisanhydrid
(2)		Perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetra[(S)-2-methylbutyl]ester
(3)		<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid; 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano-[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(4)		10-(<i>R</i>)-Methyl-9,10-dihydro-2-(hexylheptyl)-benzo[<i>de</i>]imidazo[2,1- <i>a</i>]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>] diisochinolin-1,3,8(2H)-trion [CAS]
(5)		2-{2-(2-(<i>R</i>)-Methylethyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(6)		<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(2,3-dihydroxypropyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid); 2-(2,3-Dihydroxypropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraone [CAS]
(7)		<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[(<i>R</i>)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid); 2-[(2 <i>R</i>),3-Dihydroxypropyl]-9-(1-hexylheptyl)

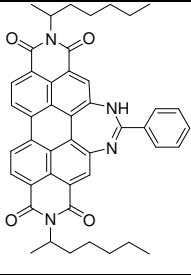
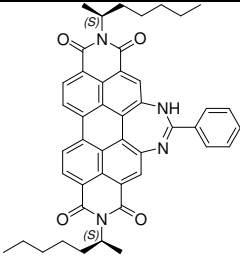
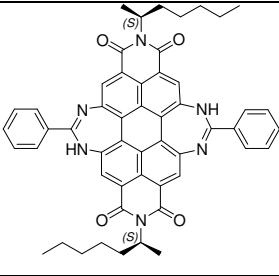
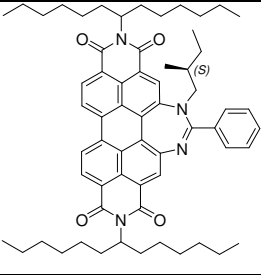
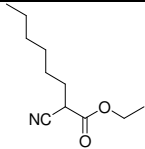
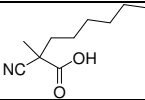
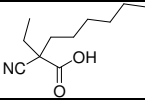
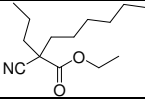
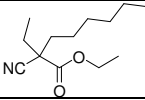
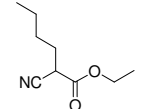
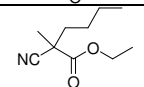
^{viii} Systematische Namen wurden unter Zuhilfenahme des Add-Ins „AutoNom“ mit dem Programm ISIS™/ChemDraw (in der Version 2.5) erstellt.

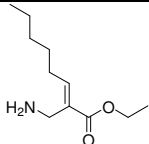
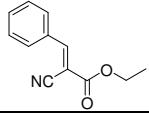
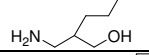
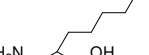
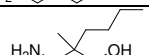
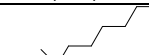
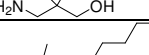
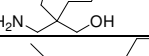
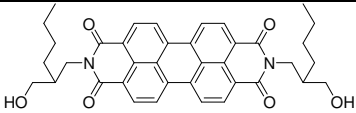
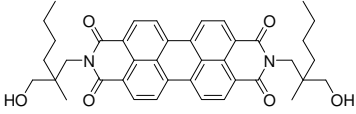
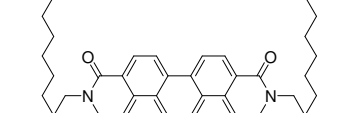
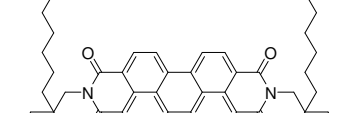
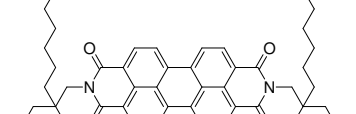
		anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraone [CAS]
(8)		<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[(<i>S</i>)-2,3-dihydroxypropyl]perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid); 2-[(2 <i>S</i>),3-Dihydroxypropyl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraone [CAS]
(9)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]}-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(10)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>R</i>)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]}-[1,3]dioxolan-(4 <i>R</i>)-yl-methyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(11)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>S</i>)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]}-[1,3]dioxolan-(4 <i>S</i>)-yl-methyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(12)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]methyl}-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(13)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>R</i>)-(9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]methyl}-[1,3]dioxolan-(4 <i>R</i>)-ylmethyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]

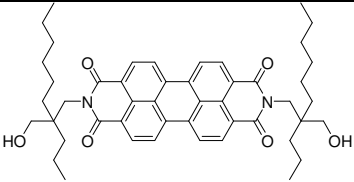
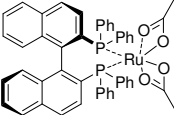
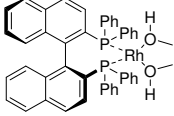
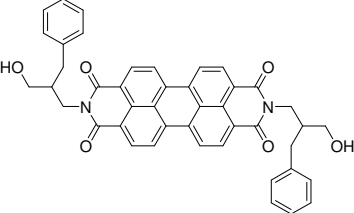
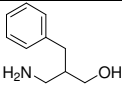
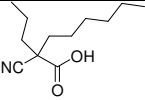
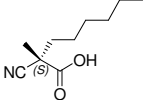
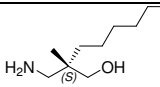
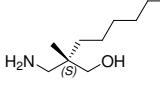
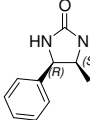
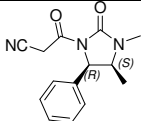
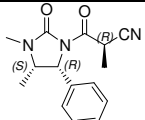
(14)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>S</i>)-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]methyl}-[1,3]dioxolan-(4 <i>S</i>)-ylmethyl} anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(15)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl} anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(16)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>R</i>)-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}-[1,3]dioxolan-(4 <i>R</i>)-ylmethyl} anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(17)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>S</i>)-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]ethyl}-[1,3]dioxolan-(4 <i>S</i>)-ylmethyl} anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(18)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]propyl}-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl} anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(19)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>R</i>)-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]propyl}-[1,3]dioxolan-(4 <i>R</i>)-ylmethyl} anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f'] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]

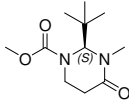
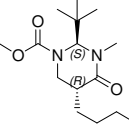
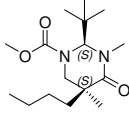
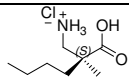
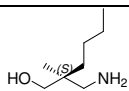
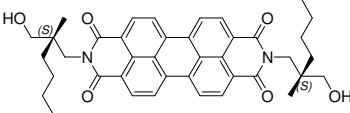
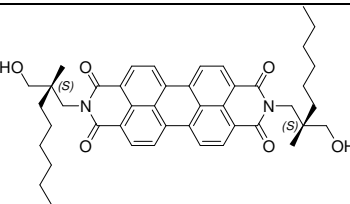
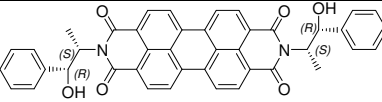
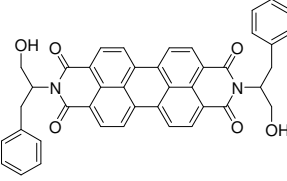
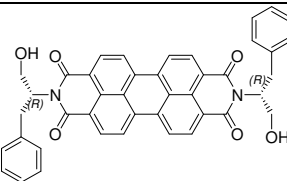
(20)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>S</i>)-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10 <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]propyl}-[1,3]dioxolan-(4 <i>S</i>)-ylmethyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(21)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[4-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]decyl}-[1,3]dioxolan-4-yl-methyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(22)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>R</i>)-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10 <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]decyl}-[1,3]dioxolan-(4 <i>R</i>)-yl-methyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(23)		2-(1-Hexylheptyl)-9-{2-[(4 <i>S</i>)-(9-(1-hexylheptyl) anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10 <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-2-methyl)-[1,3]dioxolan-2-yl]decyl}-[1,3]dioxolan-(4 <i>S</i>)-yl-methyl anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(24)		2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5':6',4,5]phenanthro[2,1,10- <i>d,e,f</i> ;7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,9,11(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon [CAS]
(25)		<i>N,N'</i> -Bis-(methylhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(1-methylhexyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]

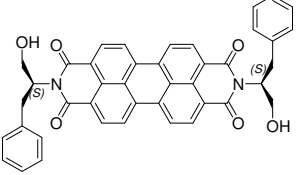
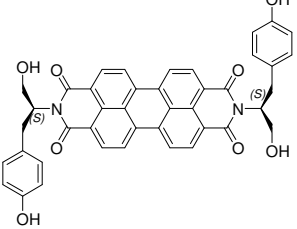
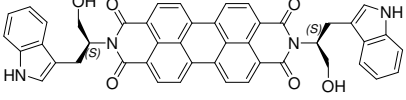
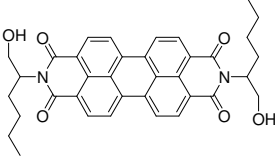
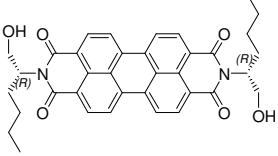
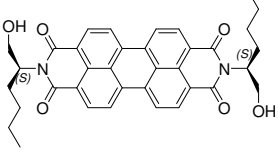
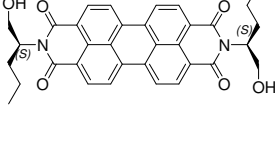
(26)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>R</i>)-1-methylhexyl]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>R</i>)-1-methylhexyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(27)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>S</i>)-1-methylhexyl]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-methylhexyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(28)		<p><i>N</i>-(1-Hexylheptyl)-<i>N'</i>-(methylhexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2-(1-Hexylheptyl)-9-(1-methylhexyl)anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(29)		<p><i>N</i>-(1-Hexylheptyl)-<i>N'</i>-[(<i>S</i>)-1-methylhexyl]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2-(1-Hexylheptyl)-9-[(<i>S</i>)-1-methylhexyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(30)		<p><i>N</i>-(1-Hexylheptyl)-<i>N'</i>-[(<i>R</i>)-1-phenylethyl]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2-(1-Hexylheptyl)-9-[(<i>R</i>)-1-phenylethyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(31)		<p>2-(1-Hexylheptyl)-10-[(<i>S</i>)-1-methylhexyl]-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10-<i>d,e,f</i>:7,8,9-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,9,11(2<i>H</i>,5<i>H</i>,9<i>H</i>,11<i>H</i>)-tetraon [CAS]</p>
(32)		<p>2-(1-Hexylheptyl)-10-[(<i>R</i>)-1-Phenylethyl]-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10-<i>d,e,f</i>:7,8,9-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,9,11(2<i>H</i>,5<i>H</i>,9<i>H</i>,11<i>H</i>)-tetraon [CAS]</p>

(33)		2,10-Bis-(1-methylhexyl)-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10- <i>d,e,f</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,9,11(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon [CAS]
(34)		2,10-Bis-[(<i>S</i>)-1-methylhexyl]-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10- <i>d,e,f</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,9,11(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon [CAS]
(35)		2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-methylhexyl]-6,14-bis-phenyl-bis-[1,3]diazepino[4',5',6':1,12;4'',5'':6,7]perlylo[3,4- <i>cd</i> :9,10- <i>c',d'</i>]dipyridin-1,3,9,11(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,10 <i>H</i> ,13 <i>H</i>)-tetraon [CAS]
(36)		2,10-Bis-(1-hexylheptyl)-5-[(<i>S</i>)-2-methylbutyl]-6-phenyl[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]phenanthro[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,9,11(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,9 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon [CAS]
(37)		2-Cyano-octansäureethylester [CAS]
(38)		2-Cyano-2-methyloctansäure [CAS]
(39)		2-Cyano-2-ethyloctansäure [CAS]
(40)		2-Cyano-2-propyloctansäure [CAS]
(41)		2-Cyano-2-ethyloctansäureethylester [CAS]
(42)		2-Cyano-hexansäureethylester [CAS]
(43)		2-Cyano-2-methylhexansäureethylester [CAS]

(44)		2-Cyano-2-octensäureethylester [CAS]
(45)		2-Cyano-3-phenylacrylsäureethylester [CAS]
(46)		2-Aminomethylhexan-1-ol [CAS]
(47)		2-Aminomethyloctan-1-ol [CAS]
(48)		2-Aminomethyl-2-methylhexan-1-ol [CAS]
(49)		2-Aminomethyl-2-methyloctan-1-ol [CAS]
(50)		2-Aminomethyl-2-ethyloctan-1-ol [CAS]
(51)		2-Aminomethyl-2-propyloctan-1-ol [CAS]
(52)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxymethylhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-hydroxymethylhexyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(53)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxymethyl-2-methylhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-hydroxymethyl-2-methylhexyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(54)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxymethyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-hydroxymethyloctyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(55)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxymethyl-2-methyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-hydroxymethyl-2-methyloctyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(56)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxymethyl-2-ethyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-hydroxymethyl-2-ethyloctyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]

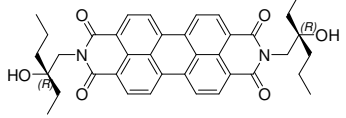
		tetraon [CAS]
(57)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxymethyl-2-propyloctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-hydroxymethyl-2-propyloctyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(58)		Ru(OCOCH ₃) ₂ [(<i>S</i>)-BINAP]
(59)		Rh(HOCH ₃) ₂ [(<i>R</i>)-BINAP]
(60)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-benzyl-3-hydroxypropyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-benzyl-3-hydroxypropyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(61)		2-Aminomethyl-3-phenylpropan-1-ol [CAS]
(62)		2-Cyano-2-propyloctansäure [CAS]
(63)		(<i>S</i>)-2-Cyano-2-methyloctansäure [CAS]
(64a)		(<i>S</i>)-2-Aminomethyl-2-methylhexan-1-ol [CAS]
(64b)		(<i>S</i>)-2-Aminomethyl-2-methylhexan-1-ol [CAS]
(65)		(4 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-1,5-Dimethyl-4-phenylimidazolidin-2-on [CAS]
(66)		(4 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-3-oxopropionitril-yl-imidazolidin-2-on [CAS]
(67)		(2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-3-(3,4-Dimethyl-2-oxo-5-phenylimidazolidin-1-yl)-2-methyl-3-oxopropionitrile [CAS]

(68)		(<i>S</i>)-2- <i>tert</i> -Butyl-1-carbomethoxy-3-methylperhydro-4-pyrimidinon [CAS]
(69a)		(2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-5-Butyl-2- <i>tert</i> -butyl-1-carbomethoxy-3-methylperhydro-4-pyrimidinon [CAS]
(69b)		(2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-5-Butyl-2- <i>tert</i> -butyl-1-carbomethoxy-3,5-dimethylperhydro-4-pyrimidinon [CAS]
(70)		(<i>S</i>)-(+)-2-Aminomethyl-2-methylhexansäurehydrochlorid [CAS]
(71)		(<i>S</i>)-(+)-2-Aminomethyl-2-methylhexan-1-ol [CAS]
(72)		<i>N,N'</i> -Bis-[(2 <i>S</i>)-hydroxymethyl-2-methylhexyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurbisimid; 2,9-Bis-[(2 <i>S</i>)-hydroxymethyl-2-methylhexyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(73)		<i>N,N'</i> -Bis-[(2 <i>S</i>)-hydroxymethyl-2-methyloctyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurbisimid; 2,9-Bis-[(2 <i>S</i>)-hydroxymethyl-2-methyloctyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(74)		<i>N,N'</i> -Bis-[(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-1-methyl-2-hydroxy-2-phenylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-1-methyl-2-hydroxy-2-phenylethyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(75)		<i>N,N'</i> -Bis-(1-hydroxymethyl-2-phenylethyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(1-hydroxymethyl-2-phenylethyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(76)		<i>N,N'</i> -Bis-[(<i>R</i>)-1-hydroxymethyl-2-phenylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>R</i>)-1-hydroxymethyl-2-phenylethyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]

(77)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethyl-2-phenylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethyl-2-phenylethyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(78)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethyl-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethyl-2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(79)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethyl-2-(1<i>H</i>-indol-3-yl)ethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethyl-2-(1<i>H</i>-indol-3-yl)ethyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(80)		<p><i>N,N'</i>-Bis-(1-hydroxymethylpentyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(1-hydroxymethylpentyl)anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(81)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>R</i>)-1-hydroxymethylpentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>R</i>)-1-hydroxymethylpentyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(82)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethylpentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethylpentyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>
(83)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethylbutyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethylbutyl]anthra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]</p>

(84)		<i>N,N'</i> -Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethylpropyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethylpropyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(85)		<i>N,N'</i> -Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethylethyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>S</i>)-1-hydroxymethylethyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(86)		1-Amino-2-methylpentan-2-ol [CAS]
(87)		1-Amino-2-methylhexan-2-ol [CAS]
(88)		1-Amino-2-methylheptan-2-ol [CAS]
(89)		1-Amino-2-methyloctan-2-ol [CAS]
(90)		3-Aminomethylhexan-3-ol [CAS]
(91)		3-Aminomethylheptan-3-ol [CAS]
(92)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-methyl-2-hydroxypentyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-methyl-2-hydroxypentyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(93)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-methyl-2-hydroxyhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-methyl-2-hydroxyhexyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(94)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-methyl-2-hydroxyheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ; 2,9-Bis-(2-methyl-2-hydroxyheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]

(95)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-methyl-2-hydroxyoctyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-methyl-2-hydroxyoctyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(96)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-ethyl-2-hydroxypentyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-ethyl-2-hydroxypentyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(97)		<i>N,N'</i> -Bis-(2-ethyl-2-hydroxyhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-(2-ethyl-2-hydroxyhexyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(98)		(<i>R</i>)-1-Amino-2-methylpentan-2-ol [CAS]
(99)		(<i>R</i>)-1-Amino-2-methylhexan-2-ol [CAS]
(100)		(<i>R</i>)-1-Amino-2-methylheptan-2-ol [CAS]
(101)		(<i>R</i>)-3-Aminomethylhexan-3-ol [CAS]
(102)		<i>N,N'</i> -Bis-[(<i>R</i>)-2-methyl-2-hydroxypentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>R</i>)-2-methyl-2-hydroxypentyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(103)		<i>N,N'</i> -Bis-[(<i>R</i>)-2-methyl-2-hydroxyhexyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>R</i>)-2-methyl-2-hydroxyhexyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]
(104)		<i>N,N'</i> -Bis-[(<i>R</i>)-2-methyl-2-hydroxyheptyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid; 2,9-Bis-[(<i>R</i>)-2-methyl-2-hydroxyheptyl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon [CAS]

(105)		<p><i>N,N'</i>-Bis-[(<i>R</i>)-2-ethyl-2-hydroxypentyl]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ; 2,9-Bis-[(<i>R</i>)-2-ethyl-2-hydroxypentyl]an- thra[2,1,9-<i>def</i>;6,5,10-<i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10- tetraon [CAS]</p>
-------	---	---

E. 6 Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Armin Pfreintner
Geburtsdatum: 17. September 1978
Geburtsort: Kempten (Allgäu)
Familienstand: verheiratet, 1 Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Promotion

Februar 2006 bis Dezember 2008:

Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heinz Langhals an der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Thema: „*Chirale Hochleistungsfluoreszenzfarbstoffe auf Basis der Perylenbisimide*“

Universitäre Ausbildung

23. Dezember 2005

Diplom; Gesamtnote: Gut (1,8)

Juni 2005 bis Dezember 2005:

Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heinz Langhals an der Ludwig-Maximilians-Universität München

Thema: „*Chirale Farbstoffe auf Basis der Perylenbisimide*“

Oktober 2000 bis Mai 2005:

Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München; Fachrichtung: Chemie;

07. November 2002 Diplom-Vorprüfung; Gesamtnote: Gut (1,6)

Wahlpflichtfach im Hauptstudium: „Makromolekulare Chemie“

Schulbildung

25.Juni 1999 Abitur; Gesamtnote: gut (2,5)

September 1989 bis Juni 1999

Besuch des Allgäu Gymnasiums Kempten

September 1985 bis Juli 1989

Besuch der Grundschule Kempten Allgäu Nord

Wehrdienst

September 1999 bis Oktober 1999

Grundausbildung; Arnulf-Kaserne Roding.

November 1999 bis August 2000

Stammsoldat 2. Nachschubbataillon 4; Allgäu-Kaserne Füssen

München, 20. Dezember 2008

F. Literaturverzeichnis

- ¹ H. Valladas, J. Clottes, J.-M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, *413*, 479.
- ² H. Berke, *Angew. Chem.* **2002**, *14*, 2595-2600; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2002**, *41*, 2483-2487.
- ³ J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**.
- ⁴ R. J. Blanch, *International Journal of Symbology* **1972**, *3*, No. 3.1.
- ⁵ M. Kardos, D. R. P. 276357, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, *12*, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, *8*, 3243.
- ⁶ G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* 1130099, 14. Oktober **1959**; *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, P11346f.
- ⁷ H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chemie* **1991**, *333*, 733-748.
- ⁸ H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- ⁹ <http://www.tesa-scribos.de/sicherheitstechnologien/tesa-holospot.htm>, Stand 06. November **2008**.
- ¹⁰ W. Gierling, *Ger. Offen.* DE 10023004 A1, 11. Mai **2000**; *Chem. Abst.* **2000**, *135*, 378845.
- ¹¹ H. Langhals, S. Demming, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189-1193.
- ¹² S. Nakamura, A. Murakami, M. Adachi, M. Irie, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1441-1442.
- ¹³ H. Langhals, U. Ring, O. Krotz, *Ger. Offen.* DE 102006017000.8, 11. April **2006**; *Chem. Abst.* **2006**, *147*, 470597.
- ¹⁴ J. Gold, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.
- ¹⁵ H. Langhals, J. Gold, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1151-1153.
- ¹⁶ W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, *112*, 1-36.
- ¹⁷ H. Langhals, *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 1309-1343.
- ¹⁸ S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1746-1753.
- ¹⁹ M. Rauscher, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- ²⁰ H. Jaschke, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.
- ²¹ H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. von Unold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 201-203.
- ²² O. Krotz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- ²³ H. Langhals, O. Krotz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4555-4561; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2006**, *45*, 4444-4447.
- ²⁴ K. Fuchs, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2004**.
- ²⁵ H. Langhals, K. Fuchs, *Coll. Cech. Chem. Comm.* **2006**, *71*, 625-634.
- ²⁶ G. Büchi, H. Wüest, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2661-2672.
- ²⁷ H. Langhals, O. Krotz, *Ger. Offen.* DE 102005060390.4, 16. Dezember **2005**; *Chem. Abst.* **2007**, *147*, 74313.
- ²⁸ A. Obermeier, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.

- ²⁹ H. Langhals, S. Kinzel, A. Obermeier, Diazepinoperylene, Ger. Offen. DE 102007059683.0 (12.12.2007).
- ³⁰ H. Langhals, Ger. Offen. 4037735.0 (November 27, 1990); Chem. Abst. **1992**, 117, P173379t.
- ³¹ F. Wetzel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2004**.
- ³² H. Langhals, Ger. Offen. DE 10357978.8 (December 11, 2003); Chem. Abst. **2005**, 143, 134834.
- ³³ A. Huber, http://www.colour-europe.de/pf_812_pigmente_huber01.htm, Stand 16.12.2005.
- ³⁴ Bergmann-Schäfer: „Lehrbuch der Experimentalphysik / Optik“, 9. Aufl. / 1993.
- ³⁵ Bergmann-Schäfer: „Lehrbuch der Experimentalphysik / Festkörper“, 9. Aufl. / 1993.
- ³⁶ J. A. Jaques, H. F. Küppenheim: „Theory of the integrating sphere“, *J. Opt. Soc. Am.* **1955**, 45, 460-470.
- ³⁷ http://www.harricksci.com/accessories/H_prayingmantis.pdf; Stand: 08.09.2008.
- ³⁸ A. Pfreintner, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- ³⁹ A. C. Cope, C. M. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3452-3456.
- ⁴⁰ J. Knabe, H. Junginger, *Pharmazie* **1972**, 27, 443-447.
- ⁴¹ L. Horner, H. Siegel, H. Buthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 942.
- ⁴² W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1445-1449.
- ⁴³ A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932-7940.
- ⁴⁴ http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/noyori-lecture.pdf, Stand 23.10.2008.
- ⁴⁵ T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 566-569.
- ⁴⁶ R. Klötzing, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**
- ⁴⁷ M. Van den Berg et al., *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 308-323.
- ⁴⁸ K. Soai, A. Ookawa, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4000-4005.
- ⁴⁹ L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, 24, 442-459.
- ⁵⁰ C. Larcher, C. Gnamm, A. Peters, Seminarvortrag, [http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~cgnamm/OCF\(DKR\).pdf](http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~cgnamm/OCF(DKR).pdf), Stand 23.07.2003.
- ⁵¹ J. Knabe, D. Strauß, *Arch. Pharmaz.* **1972**, 305, 54-64.
- ⁵² J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Org. Synth.* **1998**, 75, 1-11.
- ⁵³ T. Vries, H. Wynberg, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2491-2496; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2349-2354.
- ⁵⁴ J. R. Gage, D. A. Evans, *Org. Synth.* **1990**, 68, 77-91.
- ⁵⁵ D. A. Evans, J. Bartroli, T. L. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2127-2133.
- ⁵⁶ D. A. Evans, M. M. Morrissey, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4346-4352.
- ⁵⁷ D. A. Evans, M. D. Ennis, N. Mandel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1154-1161.
- ⁵⁸ T. Hanamoto, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2463-2464.
- ⁵⁹ Y. Kawanami, Y. Ito, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 857-860.

- ⁶⁰ W. J. Close, *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 1131-1134.
- ⁶¹ G. Helmchen, E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering, H. Roder, *Angew. Chemie* **1984**, *96*, 895-896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *23*, 898-899.
- ⁶² T. Speck, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **1999**.
- ⁶³ http://www.bfarm.de/clin_030/nn_421158/DE/Bundesopiumstelle/Grundstoffe/rechtsgrund/rechtsgrund-inhalt.html__nnn=true, Stand 30.10.2008.
- ⁶⁴ J. A. Moore, D. E. Reed, *Org. Synth. Coll.* **1973**, *5*, 171-178.
- ⁶⁵ E. Juaristi, D. Quintana, M. Balderas, E. García-Pérez, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2233-2238.
- ⁶⁶ E. Juaristi, D. Quintana, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 723-726.
- ⁶⁷ E. Juaristi, M. Balderas, Y. Ramírez-Quirós, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3881-3888.
- ⁶⁸ K. S. Chu, G. R. Negrete, J. P. Konopelski, F. J. Lakner, Nam-Tae Woo, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1800-1812.
- ⁶⁹ K. Haaf, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 635-638.
- ⁷⁰ H. G. O. Becker et al., *Organikum*, 20. Auflage, J. A. Barth Verlag, Heidelberg, **1996**.
- ⁷¹ D. J. P. Hogg, M. North, R. B. Stokoe, *Tetrahedron* **1993**, *50*, 7933-7946.
- ⁷² J. Oku, N. Ito, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 1089-1091.
- ⁷³ J. Oku, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, *5*, 229-230.
- ⁷⁴ J. Oku, N. Ito, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 579-586.
- ⁷⁵ J. D. Elliot, V. M. F. Choi, W. S. Johnson, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2294-2295.
- ⁷⁶ S. Asada, Y. Kobayashi, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 1755-1762.
- ⁷⁷ K. Narasaka, H. Minamikawa, S. Hayakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4379-4383.
- ⁷⁸ L. Rosenthaler, *Biochem. Z.* **1908**, *14*, 235.
- ⁷⁹ W. Becker, U. Benthin, E. Eschenhof, E. Pfeil, *Biochem. Z.* **1963**, *337*, 156-166.
- ⁸⁰ F. Effenberger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1555-1564. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1609-1619.
- ⁸¹ F. Effenberger, S. Heid, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2945-2952.
- ⁸² E. Hochuli, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 489-493.
- ⁸³ F. Effenberger, B. Hörsch, F. Weingart, T. Ziegler, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2605-2608.
- ⁸⁴ M. Krüger, *Bericht zum Forschungspraktikum*, Universität Stuttgart, <http://www.krueger-profile.com/science/ForschPrProtOrgLO.pdf>, Stand 27.11.2006.
- ⁸⁵ G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 335-349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 348-362.
- ⁸⁶ J. W. Goodby et al., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2794-2828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 2754-2784.
- ⁸⁷ F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.

-
- ⁸⁸ O. Lehmann, *Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekulare Um-lasterungen und Aggregatzustandsänderungen*, Engelmann, Leipzig **1904**.
- ⁸⁹ S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- ⁹⁰ G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)* **1922**, *18*, 273-274.
- ⁹¹ A. D. Buckingham, G. P. Ceasar, M. B. Dunn, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 540-543.
- ⁹² <http://www.koboproductsinc.com/downloads/nyscc02heliconehc.pdf>, Stand 30.10.2008.
- ⁹³ E. H. Korte, B. Schrader, S. Bualek, H. J. Krabbe, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 830-833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 791-792.
- ⁹⁴ H. Stegemeyer, K. J. Meinsch, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 5-6.
- ⁹⁵ F. D. Saeva, J. J. Wiscocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5928-5929.
- ⁹⁶ F. D. Saeva, P. E. Sharpe, G. R. Ollin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7656-7659.
- ⁹⁷ J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, 3rd Edition, **2006**.
- ⁹⁸ H. Zollinger, *Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2. Aufl., VCH Weinheim **1991**.
- ⁹⁹ S. Hünig, P. Kritzmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, Verlag Lehmanns, Berlin, **2006**.
- ¹⁰⁰ H. Langhals, Betriebsanweisung nach § 20 Gefahrstoffverordnung Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- ¹⁰¹ H. Langhals, Betriebsanweisung nach § 20 Gefahrstoffverordnung Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.
- ¹⁰² S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- ¹⁰³ N. Tsuchihashi, H. Nomori, M. Hatano, S. Mori, *Chem. Lett.* **1974**, 823-826.
- ¹⁰⁴ H. G. O. Becker et al., *Organikum*, 15. Auflage, J. A. Barth Verlag, Heidelberg, **1989**.