

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

## **Neue Fluoreszenzfarbstoffe mit Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-Grundgerüst**

von  
Dirk Ostermann  
aus  
München

2001

## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. R. Gompper bis März 1999 und danach von Prof. Dr. H. Langhals betreut.

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 20.07.01

Dissertation eingereicht am 20.07.2001

1. Gutachter Prof. Dr. H. Langhals

2. Gutachter Prof. Dr. W. Steglich

Mündliche Prüfung am 27.09.2001

## Verwendete Abkürzungen

|        |   |
|--------|---|
| Abb.   | Abbildung   |
| Ar     | Aryl  |
| Ausb.  | Ausbeute  |
| Biph   | Biphenyl  |
| Bu     | Butyl   |
| d      | Tag, Dublett  |
| DBA    | <i>trans,trans</i> -Dibenzylidenaceton $C_6H_5-CH=CH-C(=O)-CH=CH-C_6H_5$          |
| DME    | Dimethoxyethan  |
| DMF    | Dimethylformamid  |
| DMSO   | Dimethylsulfoxid  |
| DPP    | 3,6-Diphenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion                             |
| DPPF   | 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene $[(C_6H_5)_2P-C_5H_4]Fe[C_5H_4-P(C_6H_5)_2]$ |
| FK     | Festkörper  |
| FL     | Fluoreszenz   |
| h      | Stunde  |
| L      | Ligand  |
| min    | Minute  |
| Ph     | Phenyl  |
| Schmp. | Schmelzpunkt  |
| t      | Triplett  |
| Tab.   | Tabelle   |
| TBAF   | Tetrabutylammoniumfluorid   |
| THF    | Tetrahydrofuran   |
| TMS    | Trimethylsilyl  |



## Inhaltsverzeichnis

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| A   | Einleitung und Aufgabenstellung.....   | 1   |
| 1   | Einleitung .....   | 1   |
| 1.1 | Fluoreszenz-Solarkollektoren.....  | 2   |
| 1.2 | OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes).....   | 3   |
| 2   | Aufgabenstellung .....   | 10  |
| B   | Allgemeiner Teil .....   | 11  |
| 1   | 2,5-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione .....                                | 11  |
| 1.1 | Literaturübersicht .....   | 11  |
| 1.2 | Syntheseziel I .....   | 15  |
| 1.3 | Synthesestrategie.....   | 20  |
| 1.4 | Synthese der Ausgangsverbindungen.....   | 23  |
| 1.5 | Aryl substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione.....  | 26  |
| 1.6 | Alkenyl substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione .....  | 50  |
| 1.7 | Alkynyl substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione.....   | 58  |
| 1.8 | Herstellung und spektroskopische Charakterisierung einer OLED mit Pyrrolopyrrol-Emitter..... | 73  |
| 1.9 | Amin substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione .....   | 74  |
| 2   | 1,4-Bis(dimethylamino)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole .....   | 96  |
| 2.1 | Literaturübersicht .....   | 96  |
| 2.2 | Syntheseziel II .....  | 98  |
| 2.3 | Aryl substituierte 1,4-Dimethylaminopyrrolopyrrole .....                                     | 98  |
| 2.4 | Alkynyl substituierte 1,4-Dimethylaminopyrrolopyrrole .....                                  | 99  |
| C   | Zusammenfassung.....   | 106 |
| D   | Experimenteller Teil.....  | 112 |
| E   | Anhang: Daten zu den Röntgen-Kristallstrukturanalysen.....                                   | 163 |
| F   | Literaturverzeichnis.....  | 177 |



# A Einleitung und Aufgabenstellung

## 1 Einleitung

Der Nobelpreis für Chemie des Jahres 2000 für A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa für die Entdeckung leitfähigen Polyacetylen<sup>[1]</sup> unterstreicht die zunehmende Bedeutung der "advanced materials". Mit diesem Schlagwort werden neuartige Materialien mit ungewöhnlichen elektrischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften bezeichnet. Heute beschäftigen sich mehrere Zeitschriften wie z.B. das *Journal of Materials Chemistry*, *Advanced Materials* oder *Synthetic Metals* ausschließlich mit diesem Forschungsgebiet. Eine Gruppe der "advanced materials" sind Verbindungen, die nach einer äußeren Anregung (Licht, elektrische Spannung, Röntgenstrahlung) Licht emittieren d.h. lumineszieren.<sup>[2]</sup> Obwohl das Phänomen der Fluoreszenz bereits sehr früh beschrieben wurde (Monard<sup>[3]</sup> beobachtete die Lumineszenz eines Pflanzenextraktes bereits 1565), entwickelte sich die Zahl der Veröffentlichungen, die dieses Stichwort enthalten, in den letzten 10 Jahren schneller als die Gesamtzahl der von Chemical Abstracts erfassten Artikel (siehe Abb. 1).

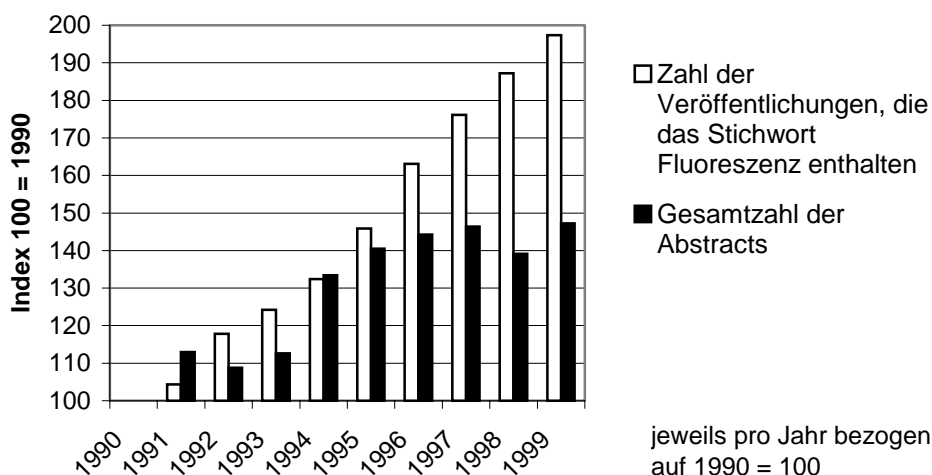


Abb. 1 Die Entwicklung der Zahl der Veröffentlichungen, die das Stichwort Fluoreszenz enthalten, seit 1990 im Vergleich zur Gesamtzahl der von Chemical Abstracts erfassten Artikel.

Organische Luminophore sind Bestandteil einer Vielzahl von modernen Anwendungen wie z.B. von optischen Schaltern<sup>[4]</sup>, Farbstofflasern<sup>[5]</sup>, Fluoreszenzaufhellern<sup>[6]</sup>, fluoreszenzmarkierten Antikörpern<sup>[7]</sup>, Fluoreszenz-Solarkollektoren<sup>[8]</sup> und OLEDs<sup>[9]</sup> (organic light emitting diodes).

Die beiden zuletzt erwähnten Anwendungen werden im Folgenden näher erläutert.

## 1.1 Fluoreszenz-Solarkollektoren

### 1.1.1 Prinzip

Eine Möglichkeit Sonnenenergie in Gebieten mit häufig diffuser Einstrahlung effizienter nutzen zu können, ist die Konzentration des Lichts vor der eigentlichen Umwandlung in Strom oder Wärme durch Photovoltaik- bzw. Wärme-Solarkollektoren. Neben den klassischen geometrischen Lichtsammelverfahren durch Linsen oder Spiegel gibt es ein völlig anderes physikalisches Prinzip: Die Konzentration von Licht durch Frequenzverschiebung. Grundlagen des Prinzips ist der Absorptions-Emissionsprozess von fluoreszierenden Farbstoffmolekülen in einem transparenten Medium (flüssiges Lösungsmittel in einem Kunststoffschlauch oder feste Kunststoffplatte) mit einem möglichst großen Brechungsindex, das als Lichtleiter wirkt (siehe Abb. 2).

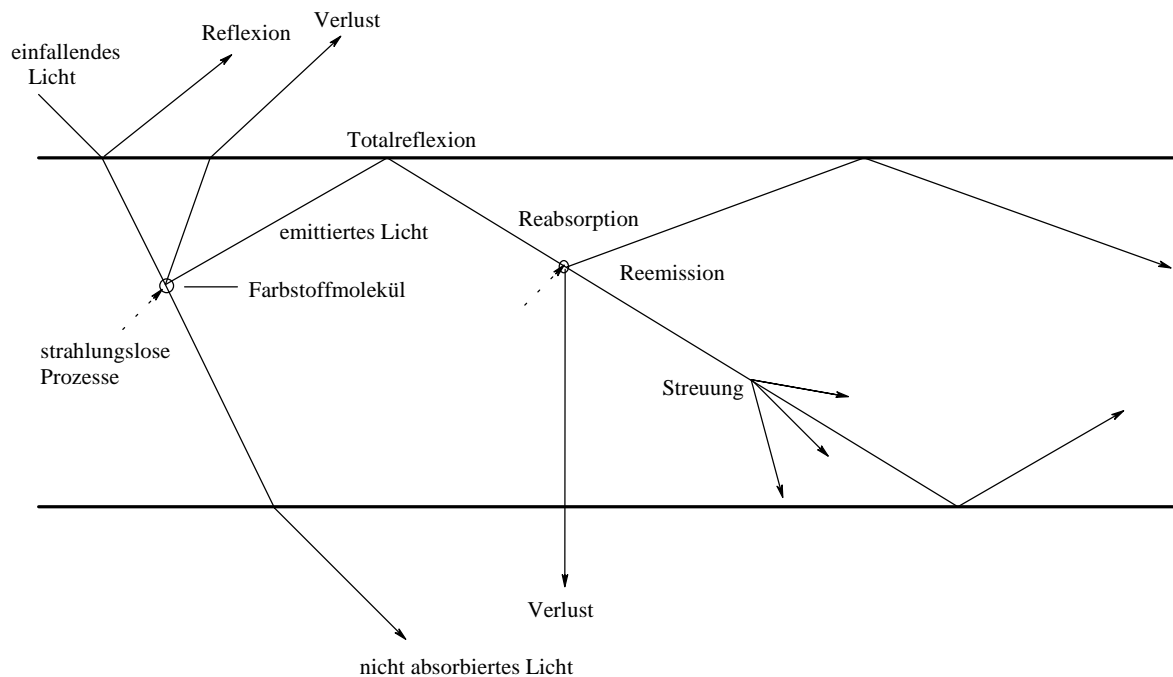


Abb. 2 Funktionsweise und Verlustmöglichkeiten eines Fluoreszenz-Flüssigkeitslichtleiters bzw. Fluoreszenz-Solarkollektors<sup>[10]</sup>

Aus der Umgebung einfallendes direktes oder diffuses Sonnenlicht wird von einem Farbstoff absorbiert und etwas langwellig verschoben (Stokes-Shift) wieder emittiert. Diese Emission erfolgt in erster Näherung isotrop. Aufgrund von Totalreflexion (Lichtleitereffekt) wird der größte Teil dieses Lichts im Schlauch bzw. in der Platte geführt und tritt erst durch den transparenten Verschluss des Schlauchs bzw. an den Kanten der Platte aus. Theoretisch lassen sich so – bei genügender geometrischer Ausdehnung – beliebig hohe Photonenkonzentrationen erreichen. In der Praxis liegt die erreichbare Verstärkung des Lichts beim ca. 100-fachen der Ausgangsintensität.<sup>[11]</sup> Schwierigkeiten ergeben sich durch die nicht idealen



Eigenschaften der Farbstoffe, sowie durch Absorption durch das transparente Lichtleitermaterial. Das größte Problem des Fluoreszenz-Solarkollektors ist sein relativ geringer Energiewirkungsgrad. Ursache dafür ist der geringe Absorptionsgrad der Farbstoffe, in dem für gute Fluoreszenzintensität geeigneten Konzentrationsbereich.<sup>[10]</sup> Durch eine hohe Konzentration kann zwar die Absorption erhöht werden. Allerdings sinkt dann durch Aggregation der Farbstoffmoleküle und Reabsorption die Fluoreszenzquantenausbeute.

### 1.1.2 Anforderungen

Folgende Anforderungen muss ein Fluoreszenzfarbstoff für den Einsatz in Fluoreszenz-Solarkollektoren bzw. Fluoreszenz-Flüssigkeitslichtleitern erfüllen:

- Gute Photostabilität in der Polymermatrix bzw. in Lösung
- Großer Stokes-Shift, um Reabsorption zu vermeiden
- Gute Fluoreszenzquantenausbeute
- Hoher Absorptionskoeffizient
- Tageslichtfluoreszenz

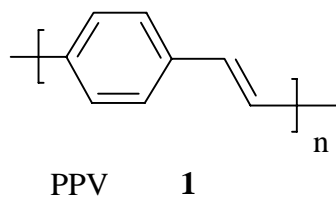
## 1.2 OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes)

### 1.2.1 Historische Entwicklung

Im Gegensatz zur Photolumineszenz (PL), bei der die Anregung durch Einstrahlung von Licht erfolgt, versteht man unter Elektrolumineszenz (EL) die Emission von Photonen ausgelöst durch das Anlegen eines elektrischen Feldes.<sup>[12]</sup> Die Anregung erfolgt hier durch die Energie, die bei der Rekombination von Ladungsträgern mit unterschiedlichen Vorzeichen (Elektron und Loch) im Emittermaterial frei wird. Diese Ladungsträger werden in den organischen oder anorganischen Halbleiter durch ein äußeres elektrisches Feld injiziert. Die dabei entstehenden Singulett- oder Triplett-Zustände unterscheiden sich nicht von den angeregten Zuständen der Photolumineszenz.<sup>[13]</sup> Das zeigt sich auch an der Ähnlichkeit zwischen EL- und PL-Spektren in Bezug auf Bandenform und Emissionsmaximum.

Entdeckt wurde das Phänomen der EL 1936 von G. Destriau bei einem ZnS/Phosphor-Gemisch, das zwischen zwei Elektroden aufgebracht wurde.<sup>[14]</sup> Anfang der 60er Jahre stellte General Electric eine kommerziell erhältliche rote LED auf Basis von GaAsP vor.<sup>[15]</sup> In der nachfolgenden Zeit wurden aus anorganischen Halbleitern der Hauptgruppen III und V wie GaAs, GaP, AlGaAs oder AlInGaP LEDs hergestellt, die in allen Grundfarben leuchten. Obwohl die EL organischer Verbindungen bereits 1953 beobachtet wurde<sup>[16]</sup>, stand die Entwicklung von OLEDs lange im Schatten der anorganischen LEDs, da diese deutliche Vorteile in Hinblick auf Lebensdauer und Effizienz aufwiesen.

Erst 1987 versetzte die Entwicklung einer neuen Generation von Mehrschicht-LEDs mit niedermolekularen organischen Fluoreszenzfarbstoffen als Emitter von C. W. Tang und S. A. VanSlyke<sup>[17]</sup> der Forschung auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz von organischen Verbindungen einen neuen Schub. Einen technisch einfacheren Weg OLEDs herzustellen, fanden R. H. Friend und Mitarbeiter.<sup>[18]</sup> Sie verwendeten das fluoreszierende konjugierte Polymer Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) **1**, das sie durch Spin-Coating eines löslichen Precursors und anschließende Thermokonversion zu PPV auf eine Elektrode aufbrachten. Mit diesem Aufbau einer Einschicht-OLED konnten sie das bis dahin übliche, aufwändige Vapor-Deposition-Verfahren umgehen, das zur Filmbildung aus niedermolekularen Verbindungen notwendig ist.



### 1.2.2 Vorteile

Folgende Vorteile bieten OLEDs gegenüber anorganischen LEDs und LCDs (Liquid Crystal Displays):

- Durch einfache lithographische Prozesse<sup>[19]</sup> oder durch ink-jet-printing<sup>[20]</sup> zum Aufbau der emittierenden Schicht ist es möglich Muster bzw. einzelne Pixel herzustellen (eine wichtige Voraussetzung für den Bau von Displays).
- Großflächige Displays mit stärkeren Kontrasten und einem größeren Blickwinkel als bei LCD-Flachbildschirmen sind möglich. Außerdem ist keine energieverbrauchende Hintergrundbeleuchtung mehr notwendig.<sup>[21]</sup>
- Da OLEDs sehr dünn und flexibel aufgebaut werden können, sind Displays möglich, die sich gekrümmten Oberflächen anpassen.<sup>[22]</sup>
- OLEDs können mit niedrigerer Spannung als LEDs betrieben werden und verbrauchen weniger Strom.<sup>[23]</sup>
- Da teure und komplizierte anorganische Halbleiter-Technik durch Spin-Coating bzw. Vapor-Depositon-Verfahren ersetzt werden kann, ist es möglich OLEDs billiger herzustellen als anorganische LEDs.
- Durch einfache strukturelle Modifikation des Emitters ist ein Feintuning der Emission möglich.

### 1.2.3 Aufbau

Organische Leuchtdioden bestehen aus zwei Elektroden zwischen denen sich im einfachsten Fall ein einziger organischer Film befindet (siehe Abb. 3).

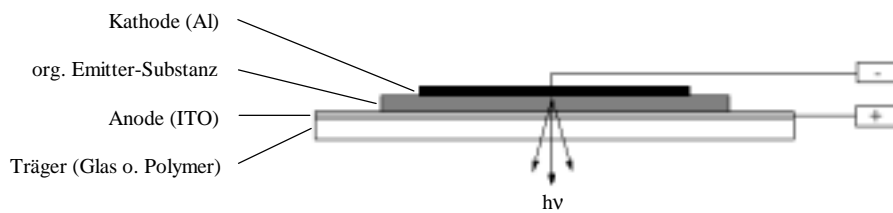


Abb. 3 Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED

Bevor eine OLED Licht emittiert, müssen folgende Prozesse ablaufen:

- Injektion von Ladungsträgern
- Ladungstransport
- Rekombination der Ladungsträger unter Bildung von Singulett-Excitonen und deren strahlender Zerfall

Als Anoden-Material, das die Löcher injiziert, wird transparentes Indium-Zinnoxid (ITO) auf einem Glas oder Polymerträger verwendet, durch den das entstehende Licht sichtbar wird. Auf diesen Träger wird die organische Emittersubstanz in einer Filmdicke von einigen 10 bis 200 nm aufgetragen. Als Emitter haben sich sowohl niedermolekulare organische Fluoreszenzfarbstoffe als auch  $\pi$ -konjugierte Polymere bewährt (siehe Abb. 4).

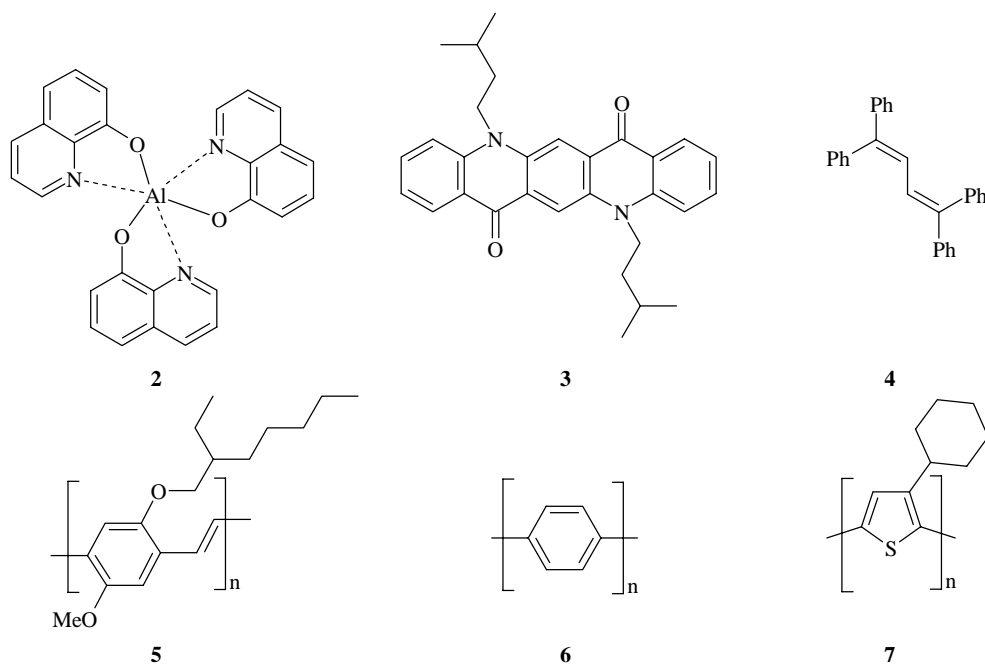


Abb. 4 Einige Beispiele für niedermolekulare (oben) und polymere (unten) organische EL-Luminophore: Aluminium-Hydrochinolinat ( $\text{Alq}_3$ )<sup>[17]</sup> (2), Quinacridon<sup>[24]</sup> (3), Tetraphenylbutadien<sup>[25]</sup> (4), MEH-PPV<sup>[26]</sup> (5), Poly(*p*-phenylen) (PPP)<sup>[27]</sup> (6), Poly(3-cyclohexylthiophen)<sup>[28]</sup> (7).

Dieser Film besteht entweder vollständig aus der emittierenden Verbindung oder aus einer Wirtsmatrix, in die die Emittiermoleküle (polymer oder niedermolekular) sowie u.U. Loch- und Elektronenleiter eingebettet sind. Systeme, die aus niedermolekularen Molekülen in einer Polymer-Matrix bestehen, werden als molekular dotierte Polymere (MDP) bezeichnet, Polymer/Polymer-Mischungen als Blends.<sup>[13]</sup> Die Matrix besteht häufig aus Standardkunststoffen wie Polymethylmethacrylat oder Polystyrol.<sup>[29][30]</sup> Als Kathodenmaterial wird ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit wie z.B. Mg, Ca oder Al im Vakuum aufgedampft. Abb. 5 zeigt die energetischen Verhältnisse in einer Einschicht-OLED und macht die Probleme dieses einfachen Aufbaus deutlich.

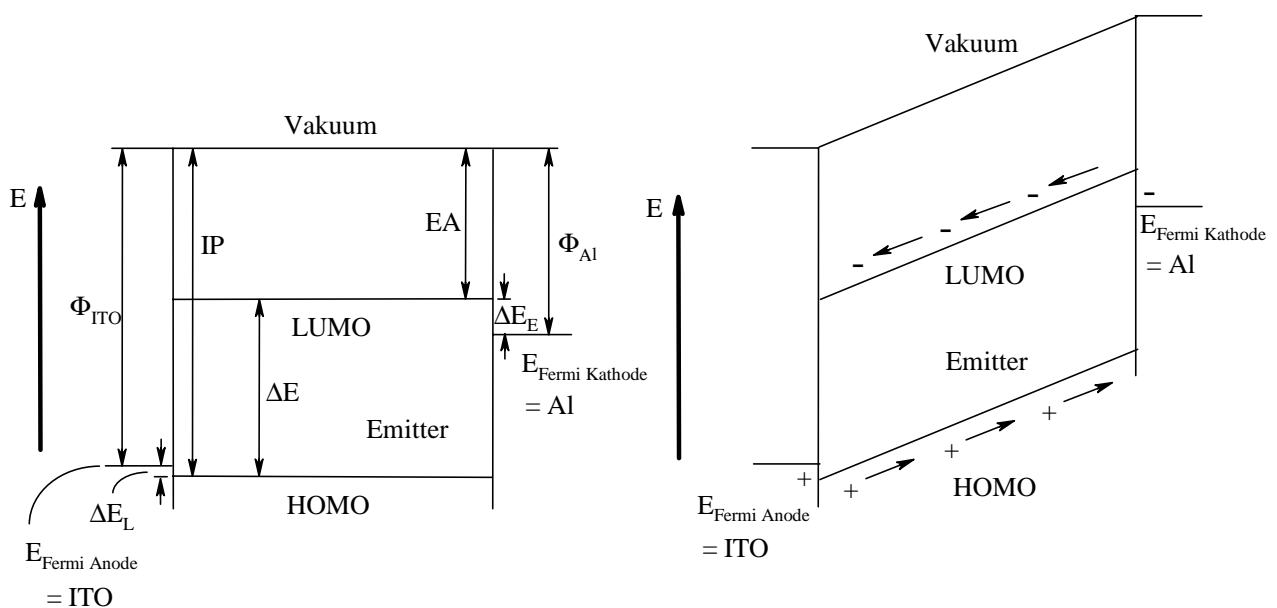


Abb. 5 Energetische Verhältnisse in einer Einschicht OLED (links ohne, rechts mit elektrischer Spannung). Dargestellt sind die Fermi-Energie von ITO und Al ( $E_{\text{Fermi Anode}}$  und  $E_{\text{Fermi Kathode}}$ ), die Austrittsarbeit von ITO und Al ( $\Phi_{\text{ITO}}$  und  $\Phi_{\text{Al}}$ ), die Energiebarrieren für die Injektion von Löchern und Elektronen ( $\Delta E_{\text{L}}$  und  $\Delta E_{\text{E}}$ ), das Ionisierungspotential und die Elektronenaffinität des Emitters (IP und EA) sowie HOMO und LUMO des Emitters. Die Farbe des emittierten Lichts wird durch den HOMO-LUMO-Abstand  $\Delta E$  bestimmt. Bei eingeschalteter, elektrischer Spannung wandern Löcher (+) im HOMO von unten nach oben und Elektronen (-) im LUMO von oben nach unten.

Um die Energiebarrieren für die Injektion von Löchern ( $\Delta E_{\text{L}}$ ) und Elektronen ( $\Delta E_{\text{E}}$ ) zu minimieren, müssen – bei gegebenem Elektrodenmaterial – HOMO und LUMO des aktiven Materials angepasst werden, was zu einer Farbveränderung führt. Ein weiteres Problem ist der Ort an dem die Rekombination der Ladungsträger in der aktiven Schicht stattfindet. Da die meisten organischen Halbleiter p-Typ-Leiter<sup>[15]</sup> sind, werden Löcher besser transportiert als Elektronen. Die Rekombination erfolgt deshalb in unmittelbarer Nähe zur elektronenliefernden Kathode. In diesen Bereich der aktiven Schicht diffundieren aber

während Herstellung und Betrieb der OLED Metallatome der Elektrode ein, die als Zentren für die strahlungslose Desaktivierung der Singulett-Excitonen dienen können und so die Effizienz der OLED verringern.

OLEDs mit höherem Wirkungsgrad und längerer Lebensdauer benötigen einen mehrschichtigen Aufbau, wobei die verschiedenen Aufgaben – Elektronentransport, Lochtransport, Rekombination verbunden mit Lichtemission – von unterschiedlichen, maßgeschneiderten Schichten übernommen werden.<sup>[31]</sup> Dadurch kann der Ort der Rekombination in die Mitte der OLED verlegt werden und außerdem kann die Injektion von Löchern und Elektronen getrennt optimiert werden (siehe Abb. 6).

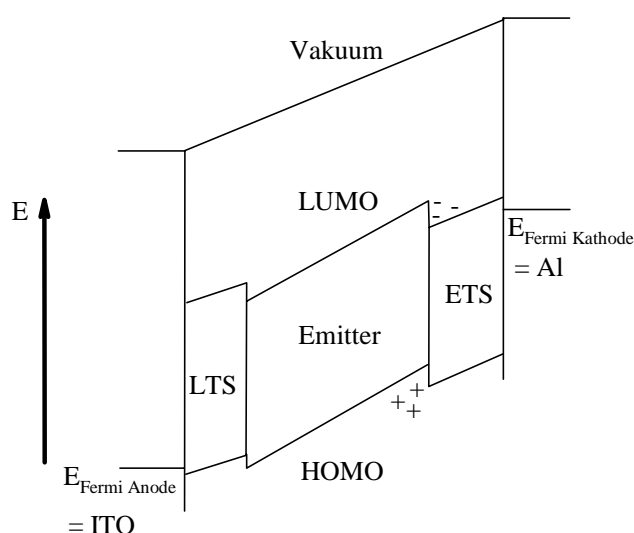
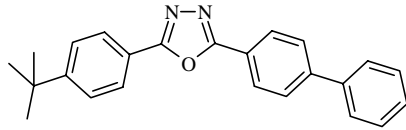
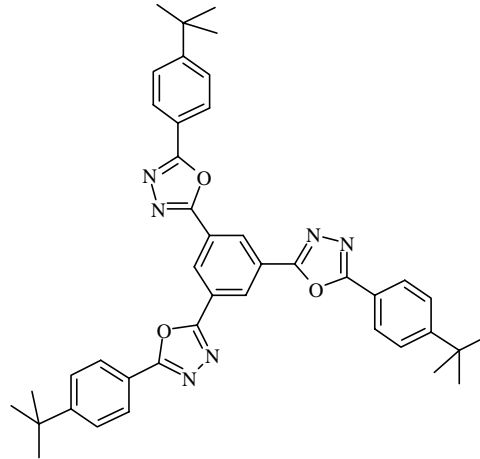


Abb. 6 Energetische Verhältnisse in einer Mehrschicht-OLED. Durch spezielle Lochtransport- (LTS) und Elektronentransport-Schichten (ETS) wird die Ladungsträgerinjektion erleichtert und außerdem die Rekombinationszone von der Kathodenoberfläche wegverlegt, da sich Löcher und Elektronen an der Grenzschicht zwischen Emitter und Elektronentransport-Schicht sammeln.

Da sich Elektronen- und Lochtransport als Redoxprozesse zwischen identischen Reaktionspartnern auffassen lassen, transportieren leicht oxidierbare Verbindungen besonders gut Löcher und leicht reduzierbare Verbindungen transportieren bevorzugt Elektronen.<sup>[13]</sup> Als Lochleiter bewährt haben sich elektronenreiche Triarylamine (siehe B1.9).<sup>[32]</sup> Der wichtigste Elektronenleiter ist 2-Biphenyl-4-yl-5-(4-*t*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) **10**, der sich durch hohe Elektronenaffinität und Elektronenmobilität auszeichnet.<sup>[33]</sup> Sowohl Lochleiter, als auch Elektronenleiter müssen als dünne Filme sublimierbar sein und dürfen keine Neigung zur Kristallisation zeigen. Es hat sich gezeigt, dass PBD-Starburst-Moleküle wie **11** eine geringere Tendenz zur Kristallisation zeigen.<sup>[34]</sup>



10



11

### 1.2.4 Anforderungen

Folgende Anforderungen muss ein Emittiermaterial für den Einsatz in einer OLED erfüllen:

- Hohe Reinheit
- Gute Verarbeitbarkeit durch Löslichkeit in möglichst vielen Lösungsmitteln
- Geringe Neigung zur Kristallisation
- Hohe chemische und photochemische Stabilität
- Hohe Temperaturbeständigkeit (Abwärme der OLEDs)
- Hohe Fluoreszenzquantenausbeute

### 1.2.5 Polymere oder niedermolekulare Fluoreszenzfarbstoffe?

Der Ladungstransport in ungeordneten  $\pi$ -konjugierten Polymerfilmen und in Filmen aus sublimierten niedermolekularen organischen Verbindungen folgt ähnlichen Gesetzen und kann durch thermisch aktivierte Hüpfprozesse beschrieben werden.<sup>[13]</sup> Bei  $\pi$ -konjugierten Polymeren erfolgen die Hüpfprozesse zwischen relativ geordneten Bereichen der Polymerkette, in denen die Konjugation ungestört ist, während sie in sublimierten Filmen zwischen Molekülen stattfinden. Da auch die Prinzipien der EL unabhängig vom verwendeten organischen Material sind, bestimmen die Vor- und Nachteile der jeweiligen Fabrikationsmethode die Entscheidung.

Polymere werden durch Spin-Coating aufgetragen. Dieser Prozess ist einfacher und billiger als das Aufsublimieren eines Molekülfilms. Allerdings sind Polymere immer uneinheitlich und in Spuren verunreinigt mit Resten des Polymerisationsprozesses (Starter, Monomere, Kondensationsprodukte,...), während die Sublimation von niedermolekularen Verbindungen einen zusätzlichen Reinigungsschritt darstellt. Für die Effizienz einer OLED ist die Reinheit der verwendeten Materialien sehr wichtig, da Verunreinigungen zu strahlungsloser

Desaktivierung führen können. Allerdings kann auch die Neigung von niedermolekularen Verbindungen zur Kristallisation zu Effizienz beeinträchtigenden Störstellen führen.

Ein Vorteil des Vapor-Deposition-Verfahrens ist die einfache Möglichkeit eines Mehrschichtaufbaus durch aufeinanderfolgende Sublimation der einzelnen Schichten. Der Mehrschichtaufbau durch Spin-Coating wird dadurch erschwert, dass die bereits aufgetragene Schicht durch das Spin-Coating einer weiteren Schicht, die ja in Lösung erfolgt, nicht angelöst werden darf. Eine Lösung für dieses Problem ist die Verwendung von Polymerprecursoren, die erst nach dem Spin-Coating durch Polymerisation unlöslich gemacht werden.<sup>[31]</sup>

Eine Zwischenstellung nehmen molekular dotierte Polymere (MDP) und Blends (siehe 1.2.3) ein. Sie bieten die Möglichkeit, die optischen und elektronischen Eigenschaften des aktiven Materials und die Filmeigenschaften des Polymers getrennt zu optimieren.

## 2 Aufgabenstellung

Aus den bisher formulierten Anforderungen ergab sich als Zielsetzung dieser Arbeit...

1. ...die Synthese von löslichen Fluoreszenzfarbstoffen mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und guter Langzeitstabilität auch bei erhöhter Temperatur und intensiver Bestrahlung, die für den Einsatz (siehe Anforderungen in 1.1.2 und 1.2.4) in Fluoreszenz-Flüssigkeitslichtleitern und OLEDs grundsätzlich geeignet erscheinen. Diese Anforderungen sollen durch strukturelle Erweiterung der Chromophore 3,6-Diphenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (DPP) und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-diamin erfüllt werden.
2. ...die Charakterisierung und Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser Farbstoffe anhand spektroskopischer Daten. Dabei sollen besonders die Absorptions- und Emissionseigenschaften sowie das Oxidations- und Reduktionsverhalten untersucht werden.



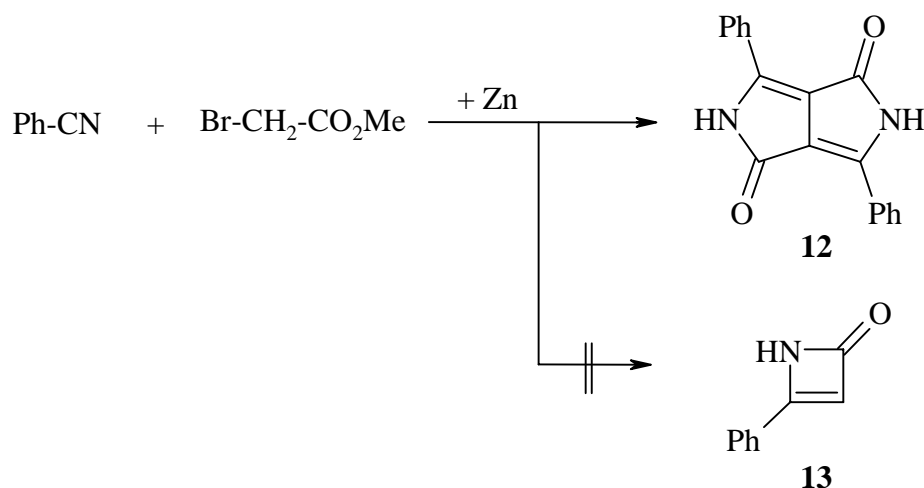
## B Allgemeiner Teil

### 1 2,5-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione

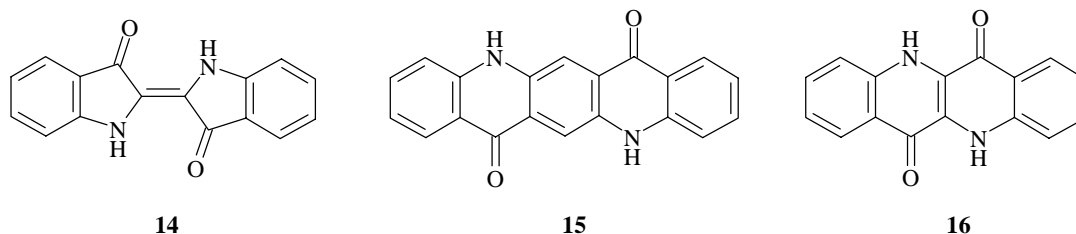
#### 1.1 Literaturübersicht

##### 1.1.1 Synthese

2,5-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (DPP) **12** wurde zuerst von D. G Farnum<sup>[35]</sup> synthetisiert, beim Versuch 2-Azetinon **13** aus Benzonitril, Bromessigsäuremethylester und Zink herzustellen.



Statt des gewünschten Lactams **13** isolierten die Autoren DPP **12** in geringer Ausbeute und andere Nebenprodukte. Farnum beschreibt die neue Verbindung als unlösliche, brilliant rote, kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von über 350°C. DPP weist einen gekreuzt-konjugierten, vinylogen Amidchromophor in einem planaren, starren Gerüst auf. Damit ähnelt es bekannten kommerziell genutzten Pigmenten wie Indigo **14**, Quinacridon **15** und Epindolindion **16**.



Diese vielversprechenden Eigenschaften inspirierten A. Iqbal und L. Cassar, eine Synthese mit besseren Ausbeuten zu entwickeln, die für eine Produktion in industriellem Maßstab geeignet ist. Sie entdeckten eine überraschend einfache Reaktion zum Aufbau des Pyrrolopyrrol-Heterocyclus aus leichtzugänglichen Ausgangsverbindungen, die heute die

Grundlage für die großtechnische Herstellung von DPP-Rotpigmenten darstellt: Aromatische Nitrile reagieren in Gegenwart von starken Basen in einem Ein-Topf-Prozess mit Bernsteinsäurediester zu DPP (siehe Abb. 7).<sup>[36]</sup>

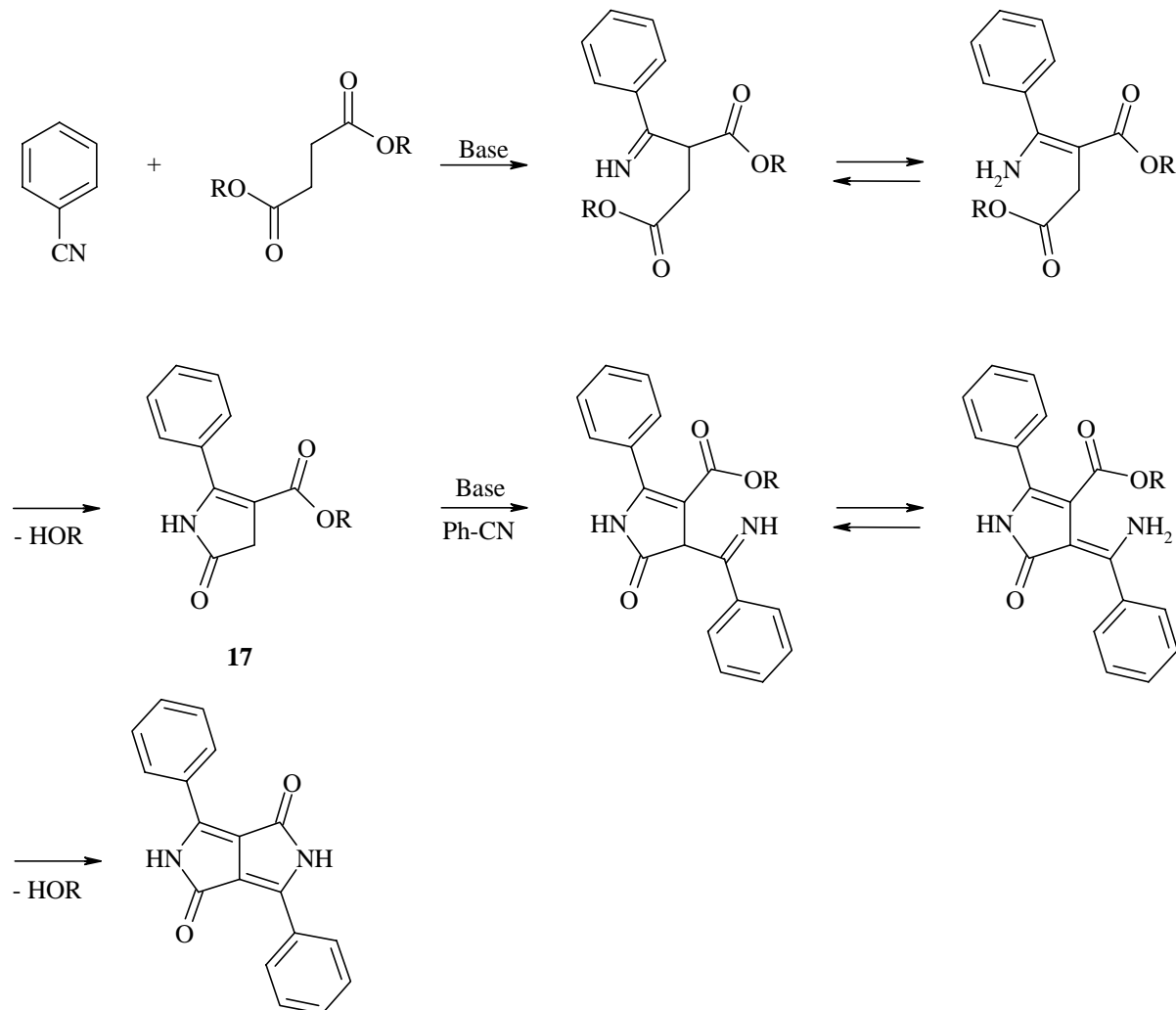
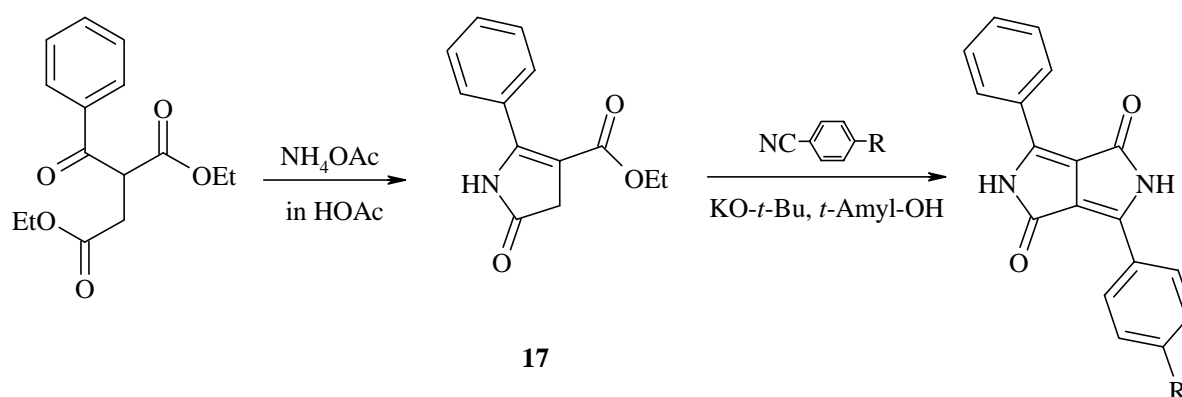


Abb. 7 Mechanismus der DPP-Herstellung aus aromatischen Nitrilen und Bernsteinsäureester

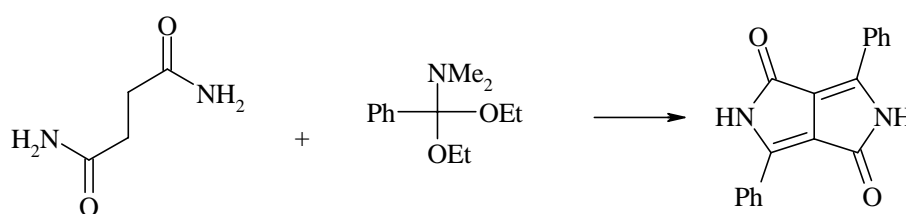
Um die unerwünschte Selbstkondensation von Bernsteinsäureestern in Gegenwart von Basen zu unterdrücken, muss durch die langsame Zugabe des Esters über eine Spritzenpumpe dafür gesorgt werden, dass die Stationärkonzentration dieser Komponente möglichst niedrig ist. Auch durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Alkoholresten kann die Selbstkondensation minimiert werden. Allerdings zeigt erst der Einsatz von *t*-Butyl- bzw. *t*-Amyl-Resten den gewünschten Effekt, während Isopropylreste die Selbstkondensation nicht verhindern. Zum selben Ziel führt die Verwendung eines Überschusses der Nitrilkomponente. Entscheidend für einen glatten Reaktionsverlauf ist die Wahl der richtigen Base. Sie muss einerseits stark genug zur Deprotonierung des Bernsteinsäureesters sein und darf andererseits

nicht so nucleophil sein, dass die Nitrilgruppe angegriffen wird. Als starke, nichtnucleophile Base hat sich Kalium-*t*-butylalkoholat bewährt.

Aus dem in Abb. 7 dargestellten Mechanismus leitet sich auch die Synthese für unsymmetrisch substituierte Pyrrolopyrrol-Derivate ab, die von einem Pyrrolinon **17**, wie es hier als Zwischenstufe postuliert wird, ausgeht.<sup>[37]</sup> Das Pyrrolinon **17** wird durch Cyclisierung von Benzoylbernsteinsäurediethylester mit Ammoniumacetat in Eisessig hergestellt. Unsymmetrisch substituierte Pyrrolopyrrol-Derivate erhält man dann unter den selben Bedingungen wie symmetrische durch Kondensation mit aromatischen Nitrilen.

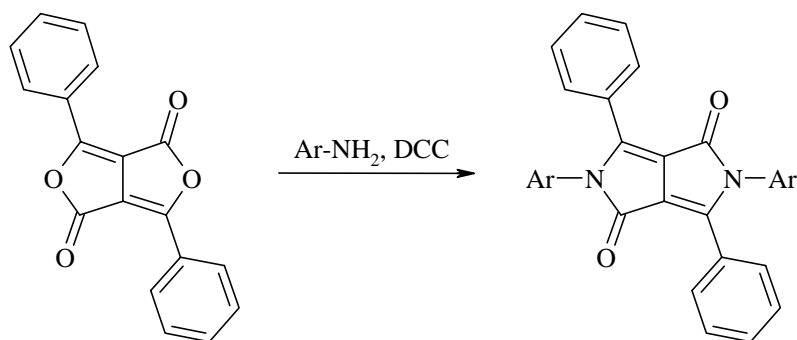


Eine weitere Ein-Topf-Synthese wurden 1987 von R. Gompper vorgestellt.<sup>[38]</sup> Succinamid reagiert mit *N,N*-Dimethylbenzamiddiethylacetal<sup>[39]</sup> **18** zu DPP.



Allerdings sind aromatische Nitrile leichter zugänglich als die hier benötigten Acetale, die noch dazu hydrolyseempfindlich sind. Daher hat diese Reaktion für die DPP-Synthese keine größere Bedeutung erlangt.

Ein Zugang, der besonders für *N*-arylierte Pyrrolopyrrole geeignet ist, wurde 1996 von H. Langhals und T. Grundeis vorgestellt.<sup>[40]</sup> Durch Zugabe von Dicyclohexylcarbodiimid gelingt die Kondensation von Furano[3,4-*c*]furandionen **21** mit Arylaminen. Auch sterisch gehinderte wenig reaktive Amine wie 2,3-Dimethylanilin können so zur Reaktion gebracht werden.



21

### 1.1.2 Eigenschaften und Verwendung

Zu Beginn der Entwicklung standen die Pigmenteigenschaften von DPP und seinen Derivaten im Vordergrund. Folgende Eigenschaften<sup>[41]</sup> prädestinieren Pyrrolopyrrole für den Einsatz als Pigmente:

- Schwerlöslichkeit aufgrund intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen
- viele Farbnuancen durch unterschiedliche Substituenten am Phenylring
- reine Farben durch eine scharfe UV/VIS-Bande im sichtbaren Bereich
- starke Färbekraft aufgrund großer Absorptionskoeffizienten
- lichtecht, photostabil, chemikalien- und temperaturbeständig

Wird die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch *N*-Alkylierung oder *N*-Arylierung verhindert, zeigt sich als weitere interessante Eigenschaft der Pyrrolopyrrole, die so substituiert in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind, die starke, gelbe bis orange Fluoreszenz.<sup>[42]</sup> Leicht lösliche fluoreszierende Pyrrolopyrrole, die nicht am Stickstoff substituiert sind, sind auch durch Einführen von *t*-Butylgruppen am Phenylring zugänglich.<sup>[43]</sup> Die in der Literatur berichteten Fluoreszenzeigenschaften unterstreichen die Eignung von Pyrrolopyrrolen für die verschiedensten Anwendungen:

- Ein kleiner Fluorophor, um Wechselwirkungen mit der zu untersuchenden Substanz zu minimieren, läßt Pyrrolopyrrole für den Einsatz als Fluoreszenzsonde für biochemische Untersuchungsverfahren als geeignet erscheinen.<sup>[44]</sup>
- Durch Festkörperfluoreszenz, die von der Kristallmodifikation abhängig ist, eignen sich Pyrrolopyrrole für löschbare optische Fluoreszenz-Datenspeicher (EOFS).<sup>[45]</sup> Bestimmte Pyrrolopyrrole kristallisieren in zwei Modifikationen, von denen eine starke und die andere schwache Festkörperfluoreszenz zeigt.
- Große Stokes-Shifts unterstreichen die Eignung für den Einsatz in Fluoreszenz-Solarkollektoren<sup>[43]</sup> bzw. Flüssigkeitslichtleitern und in Farbstofflasern.

- Eine kurze Fluoreszenzlebensdauer (ca. 7 ns für 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion<sup>[46]</sup>), die nur sehr gering durch die Temperatur beeinflusst wird, zeigt, dass auch bei höherer Temperatur (z.B. durch die Wärmeentwicklung einer OLED) keine nichtstrahlenden Desaktivierungsprozesse ablaufen, die die Fluoreszenzquantenausbeute senken würden.
- Sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen 95% und 100% <sup>[43][47]</sup> sind die Voraussetzung für alle Anwendungen, die auf Fluoreszenz basieren.

## 1.2 Syntheseziel I

Ein Weg große Stokes-Shifts zu erreichen, besteht darin, einem Molekül die Möglichkeit zu eröffnen, im angeregten Zustand eine Photoreaktion einzugehen.<sup>[43][48]</sup> Beispiele dafür sind die TICT-, die Excimer- bzw. Exciplexbildung und der intramolekulare Protonentransfer.<sup>[49]</sup> Die Photoreaktion führt zur Entstehung kurzlebiger Produkte im angeregten Zustand, die sich durch andere Fluoreszenzeigenschaften als die angeregte Ausgangsverbindung auszeichnen. Da das entstehende Photoprodukt energetisch günstiger liegt als das Edukt im angeregten Zustand, kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der Fluoreszenzemission. Bei all diesen Reaktionen findet kein Nettoumsatz statt, wie in Abb. 8 dargestellt, so dass die Absorptionseigenschaften unverändert bleiben. Es resultiert aber ein vergrößerter Stokes-Shift.

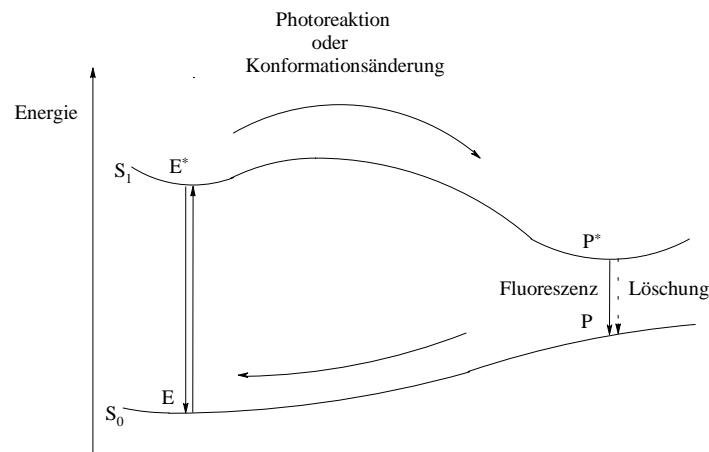
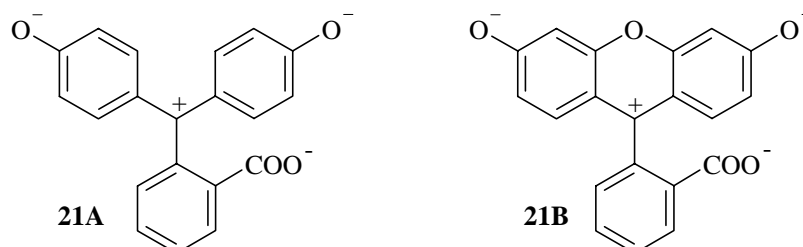


Abb. 8 Die Lebensdauer eines Moleküls im angeregten Zustand ( $E^*$ ) beträgt ca.  $10^{-8}$  s. Durch eine Photoreaktion, die schneller als diese  $10^{-8}$  s ablaufen muss, entsteht aus  $E^*$  das Produkt  $P^*$ . Sofern es nicht zu Lösungsprozessen kommt, fluoresziert  $P^*$  langwellig verschoben zu  $E^*$ . Das entstandene Photoprodukt  $P$  ist im Grundzustand nicht stabil und wandelt sich in das Ausgangsedukt  $E$  um. Bei einer Konformationsänderung statt einer Photoreaktion gelten im Prinzip die gleichen energetischen Verhältnisse. Es entsteht kein Photoprodukt, sondern das Molekül nimmt im angeregten Zustand eine andere, günstigere Konformation ein.

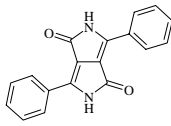
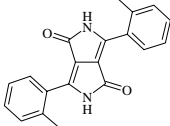
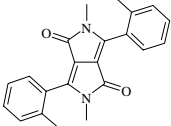
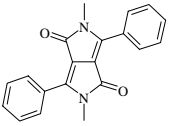
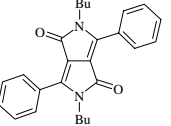
Die oben erwähnten Photoreaktionen sind allerdings mit Einschränkungen und Nachteilen verknüpft. So zerfallen viele Excimere und Exciplexe nichtstrahlend. Die Emission aus dem TICT-Zustand ist verboten und deshalb meist von geringer Intensität.

Ein allgemeiner anwendbarer Weg ist die Modifizierung des angeregten Zustands durch konformative Umwandlung.<sup>[43]</sup> Statt einer Photoreaktion erfährt das Molekül nach der Anregung eine Konformationsänderung. Nach dem Franck-Condon-Prinzip erfolgt die elektronische Anregung so schnell, dass die Molekülgeometrie anfangs unverändert bleibt. Erst nach der Anregung nimmt das Molekül die neue – energetisch günstigere – Gleichgewichtslage ein. Je größer der Geometrieunterschied zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist, desto effektiver wird die Modifikation sein und umso größer wird der Stokes-Shift. Allerdings hat nicht jede Molekülbewegung den gewünschten Effekt und eine zu große Flexibilität wiederum hat natürlich auch negative Auswirkungen auf die Fluoreszenzquantenausbeute. So beeinflussen Alkylreste an einem Aromat weder die Intensität der Fluoreszenz, noch führen sie zu einem größeren Stokes-Shift.<sup>[50]</sup> Auf der anderen Seite fluoresziert Phenolphthalein **21A** aufgrund des loose-bolt-Effekts gar nicht, während das starrere Fluorescein **21B** stark fluoresziert.<sup>[51]</sup>



H. Langhals und T. Potrawa haben dieses Prinzip der Modifikation durch Konformationsänderung am Beispiel der DPP-Farbstoffe untersucht.<sup>[43]</sup> Im Grundzustand ist der in 2-Stellung Methyl substituierte Phenylring der Verbindung **22** (siehe Tab. 1) gegenüber der Pyrrolopyrrol-Ebene aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen Methyl- und NH-Gruppe verdrillt. Wenn im angeregten Zustand Planarisierung erfolgt, hat das eine große Konformationsänderung und damit einen großen Stokes-Shift von 70 nm ( $3020\text{ cm}^{-1}$ ) zur Folge. Der Vergleich mit den spektroskopischen Daten (siehe Tab. 1) des unsubstituierten Pyrrolopyrrols **12** zeigt, dass die Absorption von **22** um 48 nm hypsochrom verschoben ist, was einer Entkopplung des  $\pi$ -Systems des Phenylrings vom Chromophor entspricht, während die Emission sich nur geringfügig unterscheidet, was für eine intakte Konjugation – also Planarisierung - zwischen den Phenylringen und dem Chromophor spricht.

Tab. 1 Die spektroskopischen Daten der 2-Tolyl substituierten Pyrrolopyrrole **22** und **23** im Vergleich (gemessen in Chloroform)

|   | <br><b>12</b> <sup>[43]</sup> | <br><b>22</b> <sup>[43]</sup> | <br><b>23</b> <sup>[43]</sup> | <br><b>24</b> <sup>[43]</sup> | <br><b>25</b> |
|---|--|--|--|---|--|
| Abs. <sup>a)</sup><br>[nm]                      | 496  | 448  | 439  | 474   | 469  |
| Flu. <sup>b)</sup><br>[nm]                      | 509  | 518  | 489  | 523   | 525  |
| SS <sup>c)</sup><br>[nm]<br>[cm <sup>-1</sup> ] | 13<br>510  | 70<br>3020   | 50<br>2330   | 49<br>1980  | 56<br>2270   |
| $\Phi$ <sup>d)</sup>                            | -  | 64%  | 95%  | 95% <sup>e)</sup>   | -  |
| $\theta$ <sup>f)</sup>                          | 17°  | 33°/54°  | 61°/76°  | 31°   | 41°  |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Stokes-Shift; d) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform; e) <sup>[47]</sup> in Ethanol oder Dioxan; f) Verdrillung der Phenylringe gegenüber der Pyrrolopyrrol-Ebene nach AM1-Berechnung; bei **22** und **23** sind zwei energetisch ähnliche Konformationen möglich.

Betrachtet man Tabelle 1 genauer, erkennt man aber, dass der Effekt nach der *N*-Methylierung bei **23** nicht mehr so groß ist (Stokes-Shift 50 nm (2330 cm<sup>-1</sup>) statt vorher 70 nm (3020 cm<sup>-1</sup>)). Außerdem führt auch die *N*-Methylierung des rein Phenyl substituierten Pyrrolopyrrols bei **24** schon zu einem Shift von 49 nm (1980 cm<sup>-1</sup>). Anscheinend bewirkt allein die Wechselwirkung der *ortho*-Wasserstoffatome der Phenylringe mit den Wasserstoffatomen der Methylgruppe eine Verdrillung der Phenylringe. Diese beträgt nach AM1-Rechnung 31° (statt 61° bzw. 76° bei **23**). Die schwächere Verdrillung von **24** zeigt sich auch an der um 35 nm längerwelligen Absorption von **24** im Vergleich zu **23**. Aus der im Vergleich zu **24** bei **23** deutlich niedrigeren Emissionswellenlänge (489 nm statt 523 nm) kann man schließen, dass beim *ortho*-substituierten **23** keine Planarisierung im angeregten Zustand mehr möglich ist, da die Methylgruppen am Stickstoff und in 2-Position des Phenylrings dies verhindern. Die *ortho*-Methylgruppe kann auch nicht in die andere Richtung ausweichen, da hier der Carbonyl-Sauerstoff im Weg ist. Für Pyrrolopyrrole, die durch *N*-Alkylierung löslich gemacht werden sollen, ist also die Substitution in 2-Position des Phenylrings nicht nötig, um einen großen Stokes-Shift zu erzielen. Der nochmals um 7 nm (290 cm<sup>-1</sup>) höhere Stokes-Shift des

*N*-butylierten Pyrrolopyrrols **25** im Vergleich zum methylierten **24** signalisiert, dass längere Alkylreste einen größeren Verdrillungswinkel bewirken. Eine Geometrieoptimierung (AM1) von **25** für den Gaszustand bestätigt diese Annahme. Die Rechnung ergibt einen Verdrillungswinkel von  $41^\circ$  (siehe Abb. 9).

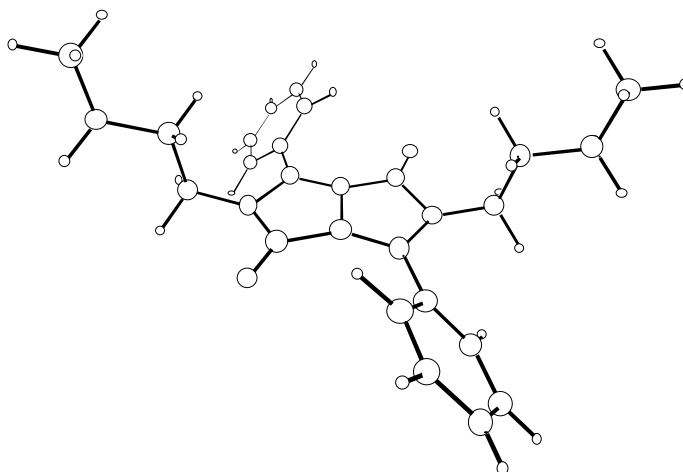


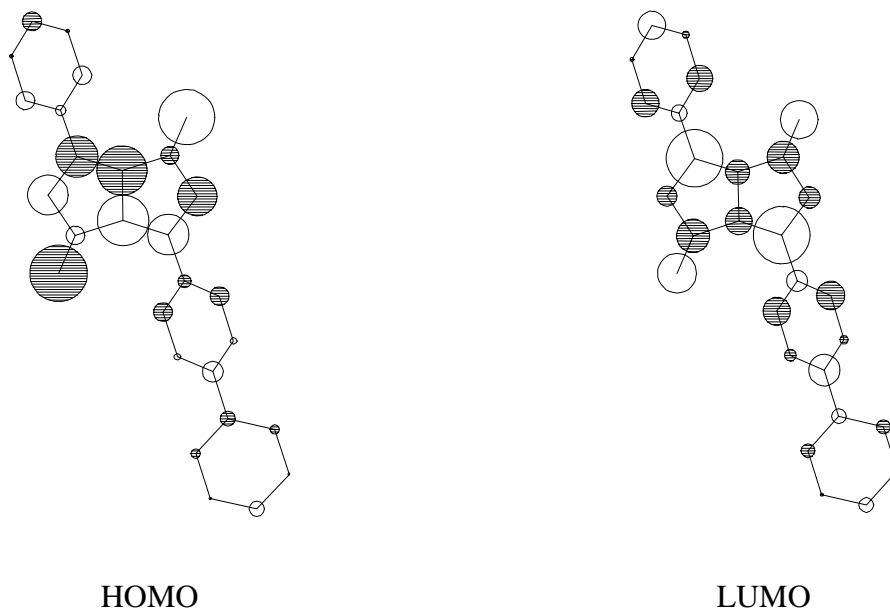
Abb. 9 Die AM1-optimierte Struktur von **25** zeigt, dass durch *N*-Butylierung die Phenylringe um  $41^\circ$  aus der Chromophor-Ebene herausgedreht werden.

Dieser Winkel nimmt also durch Methylierung von  $17^\circ$  auf  $31^\circ$  zu und steigt durch *N*-Butylierung um weitere  $10^\circ$  auf  $41^\circ$ .

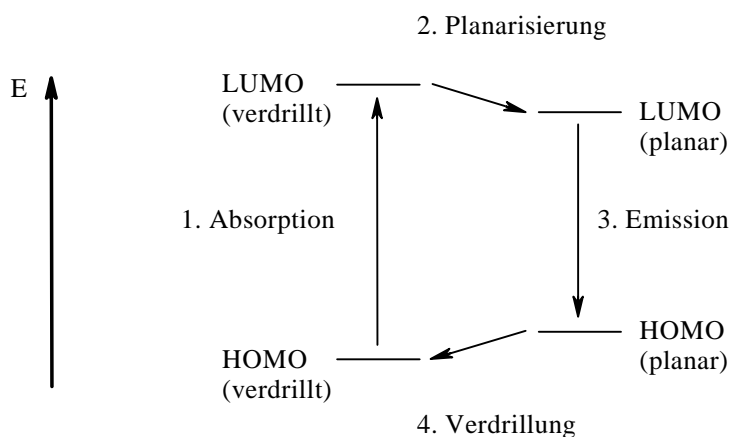
Es schien daher erfolgversprechend zu sein, alkylierte Pyrrolo[3,4c]pyrrol-Derivate aufzubauen, die durch zusätzliche Substituenten am Phenylring weitere Verdrillungsmöglichkeiten haben, um so eine möglichst große Konformationsänderung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand zu erzielen. Dabei bietet sich nur die 4-Position des Phenylrings an, da Substituenten in 2-Position die Planarisierung verhindern und Substituenten in 3-Position nicht mit dem Chromophor konjugiert sind.

PPP-SCF-Rechnungen auf der Basis von AM1-optimierten Geometriedaten zeigen am Beispiel des Biphenyl substituierten Pyrrolopyrrols **32**, warum es im angeregten Zustand zu einer Planarisierung kommen sollte. Gemeint ist eine Planarisierung des ganzen Moleküles d. h. sowohl eine Planarisierung der Phenylringe, als auch eine Planarisierung relativ zur Pyrrolopyrrol-Ebene. Der längstwellige Übergang besteht zu 96% aus dem HOMO-LUMO-Übergang, weshalb nur die entsprechenden Orbitale 15 und 16 betrachtet werden. Betrachtet man die Vorzeichen der Orbitalkoeffizienten der Atome, die an Bindungen beteiligt sind, um die eine Rotation möglich ist, so erkennt man, dass im Grundzustand nur Orbitalkoeffizienten mit unterschiedlichen Vorzeichen – und damit antibindenden Wechselwirkungen – aufeinander treffen (siehe Abb. 10).



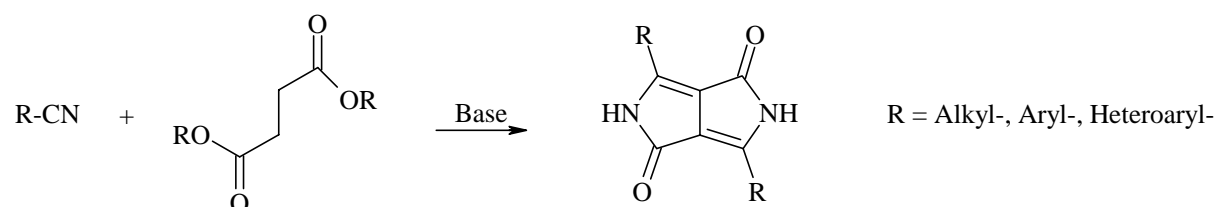
Abb. 10 HOMO und LUMO von **32**

Verdrillungen um diese Bindungen sind energetisch günstig. Im angeregten Zustand aber kommt es zwischen diesen Atomen zu bindenden Wechselwirkungen. Die Planarisierung bewirkt, dass das LUMO energetisch abgesenkt wird. Aufgrund des Frank-Condon-Prinzips erfolgt die Konformationsänderung erst nach der elektronischen Anregung. Ein kompletter Absorptions/Emissions-Zyklus (siehe Abb. 11) beginnt also im verdrillten Grundzustand. Dann erfolgt die Anregung in den verdrillten angeregten Zustand. Während der Lebensdauer des angeregten Zustands erfolgt die Konformationsänderung in die günstigere planare Anordnung und anschließend der von der Emission begleitete Übergang in den planaren Grundzustand. Die Einstellung der verdrillten Konformation beendet den Zyklus. Die Absorptionsfrequenz wird durch den Energieunterschied zwischen zwei verdrillten Zuständen beschrieben, während die Emissionsfrequenz durch zwei planare Zustände bestimmt wird.

Abb. 11 Qualitatives Energieniveauschema der Planarisierung von **32** im angeregten Zustand

### 1.3 Synthesestrategie

Grundsätzlich erlaubt die von Iqbal und Cassar entwickelte Pyrrolopyrrol-Synthese die Verknüpfung der verschiedensten Substituenten mit dem Grundchromophor, sobald die gewünschten Reste als Nitril vorliegen. So sind in verschiedenen Patenten<sup>[36][37][42]</sup> eine Vielzahl Alkyl, Aryl, und Heteroaryl substituierter Pyrrolopyrrol-Derivate beschrieben.



Allerdings kann sich die Herstellung der gewünschten Nitrile in Anwesenheit bestimmter funktioneller Gruppen als schwierig erweisen, da die Synthese aus aromatischen Halogeniden nach Rosemund-von-Braun sehr hohe Reaktionstemperaturen voraussetzt und einen großen Überschuss an Kupfer(I)cyanid benötigt.<sup>[52]</sup> Auch die Synthese durch Dehydratation von Amiden kann problematisch sein, da die benötigten Wasser entziehenden Reagenzien (z. B. Phosphorylchlorid) unerwünschte Nebenreaktionen bewirken können.<sup>[53]</sup>

Die teilweise sehr drastischen Bedingungen der Pyrrolopyrrol-Synthese schränken die Auswahl der möglichen Reste weiter ein. Weil starke Basen wie Alkalihydride, Alkaliamide oder Alkalialkoholate und hohe Temperaturen von ca. 100 °C über mehrere Stunden benötigt werden, können empfindliche und basenlabile Reste so nicht eingeführt werden. Ein Problem stellen auch sterisch anspruchsvolle Substituenten dar, die zu schlechten Ausbeuten führen. So ist das 1-Naphthyl substituierte Pyrrolopyrrol **27** nur in einer Ausbeute von 4% zugänglich, während die Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen 2-Cyanonaphthalins **28** in 24% Ausbeute liefert (siehe Abb. 12).<sup>[54]</sup> Das in Kapitel 1.2 erwähnte 2-Tolyl substituierte Pyrrolopyrrol **22** kann in einer Ausbeute von 7%<sup>[43]</sup> hergestellt werden, während das 4-Tolyl substituierte **29** in einer Ausbeute von 23%<sup>[54]</sup> zugänglich ist.

Eine zusätzliche Einschränkung der Pyrrolopyrrol-Synthese sind die schlechten Ausbeuten bei der Verwendung von Amin substituierten Benzonitrilen. 4-Dimethylaminobenzonitril reagiert nur zu 3.7% zum entsprechenden 4-Dimethylaminophenyl substituierten Pyrrolopyrrol.<sup>[36]</sup>

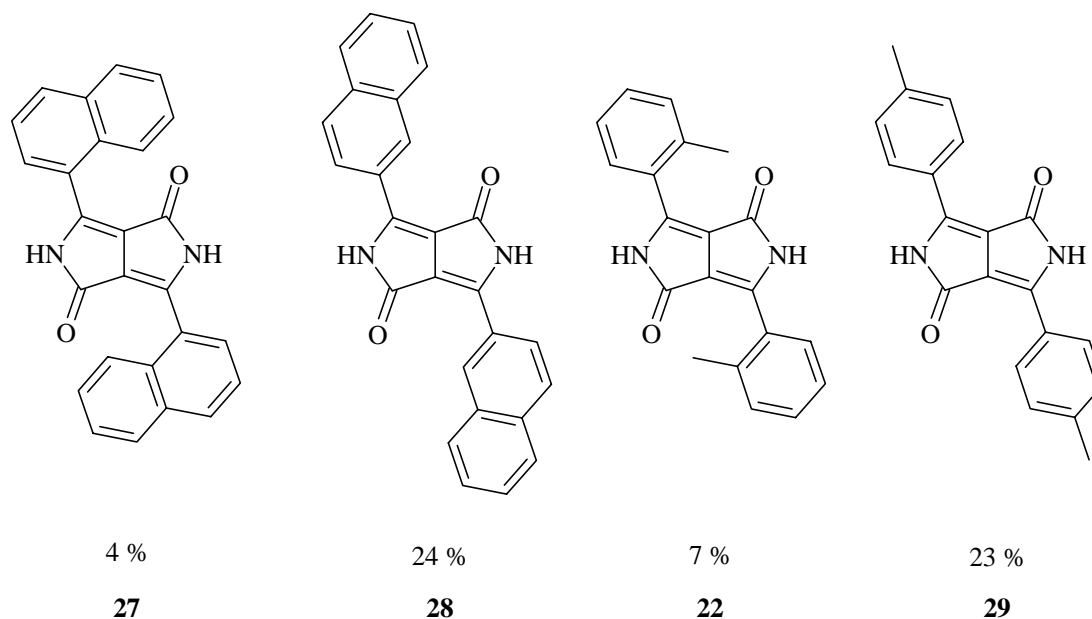


Abb. 12 Sterisch anspruchsvolle Nitrile wie 1-Cyanonaphthalin oder 2-Methylbenzonitril lassen sich nach bekannten Vorschriften nur in schlechten Ausbeuten zu den entsprechenden Pyrrolopyrrolen **27** bzw. **22** umsetzen.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder eine längere Reaktionszeit zur Ausbeutesteigerung scheiden bei der Synthese aus einem Nitril und Bernsteinsäureester aus, weil so auch die unerwünschte Selbstkondensation des Bernsteinsäureesters beschleunigt wird. Um möglichst einfach viele Substituenten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen einführen zu können, wurde daher ein Syntheseweg benötigt, der es erlaubt das bestehende DPP-System unter milden Bedingungen nachträglich zu modifizieren. Da der Pyrrolopyrrol-Chromophor unverändert bleiben soll, lässt seine Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen (siehe Abb. 13) den Einsatz von vielen Reagenzien nicht zu.<sup>[41]</sup>

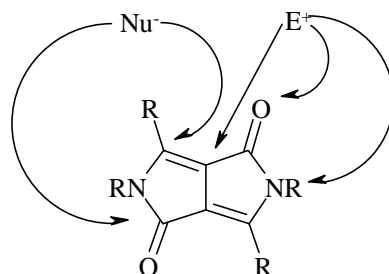
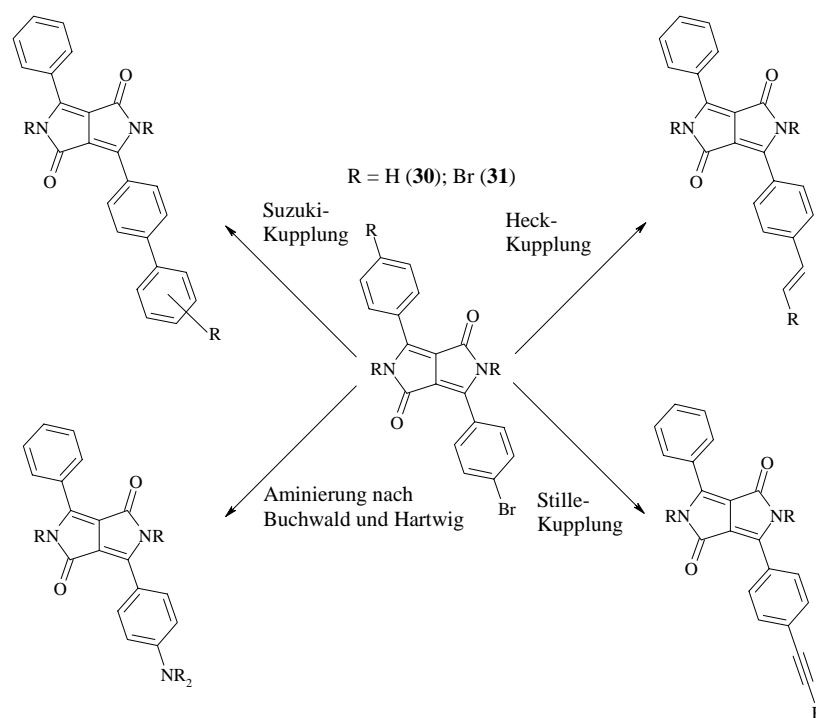


Abb. 13 Angriffsstellen des Pyrrolopyrrol-Chromophors gegenüber Elektrophilen (E<sup>+</sup>) und Nucleophilen (Nu<sup>-</sup>)

Potentielle Angriffspunkte von Elektrophilen sind die Stickstoff- und Sauerstoffatome, sowie die Doppelbindung, während starke Nucleophile den Carbonyl- bzw. den vinylogenen Carbonylkohlenstoff angreifen.

Weil für aromatische Halogenide viele Übergangsmetall-katalysierte metallorganische Kreuzkupplungsmethoden zur Verfügung stehen, die die Verknüpfung von aromatischen  $sp^2$ -Kohlenstoffatomen mit unterschiedlichen Spezies unter sehr milden Bedingungen und in Gegenwart vieler funktioneller Gruppen erlauben, wurden als vielfältig einsetzbare Ausgangsverbindungen die ein- bzw. zweifach Brom substituierten und *N*-butylierten Pyrrolopyrrole **30** und **31** hergestellt. Diese Verbindungen ermöglichen den Aufbau größerer aromatischer Systeme durch Suzuki-Kupplung.<sup>[61]</sup> Durch die Heck-Reaktion<sup>[82]</sup> ist es möglich das  $\pi$ -System über C-C-Doppelbindungen zu erweitern. Unter Stille-Bedingungen<sup>[66]</sup> können Alkine mit dem Pyrrolopyrrol-Heterocyclus verbunden werden. Schließlich gelingt durch die Palladium-katalysierte Aminierung nach Buchwald<sup>[98]</sup> und Hartwig<sup>[99]</sup> die Einführung von aliphatischen und aromatischen Amin-Substituenten.



## 1.4 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die entsprechenden nichtalkylierten Pyrrolopyrrole **30H** und **31H** sind zwar in Patenten erwähnt, jedoch ohne Synthesevorschriften. Sie konnten aber nach den Standardvorschriften für symmetrische<sup>[36]</sup> und unsymmetrische<sup>[37]</sup> Pyrrolopyrrole hergestellt werden. Als entscheidend für gute Ausbeuten in größeren Ansätzen hat sich bei der Synthese des zweifach Brom substituierten Pyrrolopyrrols **31H** die Dosierung des Überschusses der Nitrilkomponente (siehe Tab. 2) und die Geschwindigkeit der Succinatzugabe erwiesen, um die Selbstkondensation des Diethylsuccinats zu minimieren. Erst durch die Verwendung von 2.5 Äquivalenten 4-Brombenzonitril und den Einsatz einer automatischen Spritzenpumpe, die

eine sehr langsame und kontrollierte Zutropfgeschwindigkeit des Diethylsuccinats über 2 Stunden ermöglicht, kann eine Ausbeute von 52% erzielt werden. Höhere Überschüsse und längere Zutropfzeiten erhöhen die Ausbeute nicht mehr.

Tab. 2 Der Zusammenhang zwischen dem Überschuss der Nitrilkomponenten und der Ausbeute von **31H**

| Überschuss   | 2.0 Äq. | 2.25 Äq. | 2.5 Äq. | 2.75 Äq. |
|--------------|---------|----------|---------|----------|
| Ausbeute [%] | 29%     | 38%      | 52%     | 52%      |

Die Synthese des einfach Brom substituierten Pyrrolopyrrols gelingt unproblematisch auch mit einem Äquivalent der Nitrilkomponente in 70% Ausbeute, lässt sich aber mit 1.25 Äquivalenten 4-Brombenzonitril auf 92% steigern. Die Alkylierung zu **30** und **31** erfolgte mit Butyliodid und Kalium-*t*-butylat in DMF.

Durch schrittweises Abkühlen einer Lösung von **31** in DMSO ist es gelungen, Kristalle in Form von orangen Plättchen zu züchten, die für eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse geeignet waren. **31** kristallisiert in einem triklinen Kristallsystem und gehört der Raumgruppe  $P\bar{1}$  an. Das zweifach butylierte DPP **31** bestätigt die Überlegung, dass längere Alkylketten einen größeren Verdrillungswinkel der Phenylringe gegenüber der Chromophor-Ebene bewirken (unter der Annahme, dass die Bromsubstituenten ohne Einfluss bleiben). Dieser Winkel beträgt hier  $45^\circ$  (siehe Abb. 14), während beim dimethylierten Diphenylpyrrolopyrrol **24** nur  $31^\circ$ <sup>[55]</sup> erreicht werden.

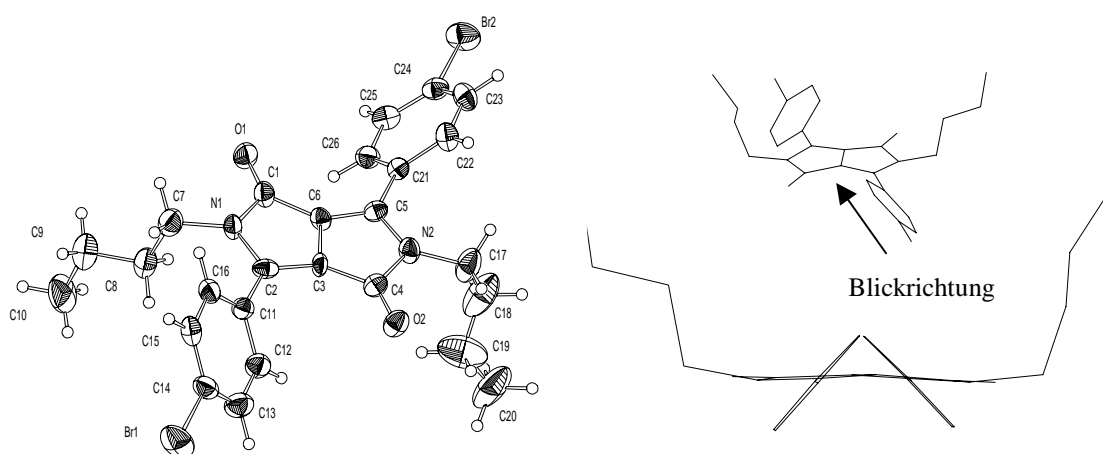


Abb. 14 links: Die ORTEP-Darstellung zeigt die Konformation von 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion **31**; rechts: Mit Blickrichtung quer auf die Pyrrolopyrrol-Ebene erkennt man, dass die Phenylringe um  $45^\circ$  aus der Chromophor-Ebene herausgedreht sind.

Trotz dieser Verdrillung signalisieren die relativ kurzen C-C-Einfachbindungen, über die die Phenylringe mit dem Pyrrolopyrrol-Chromophor verknüpft sind, dass die  $\pi$ -Elektronen über das ganze Molekül delokalisiert sind. So beträgt der Abstand zwischen C(2) und C(11) nur 147.1 pm, während z. B. die Einfachbindung, die die Phenylringe im Biphenyl verbindet, 149.6 pm<sup>[56]</sup> lang ist. Noch stärker verkürzt ist die zentrale C-C-Bindung zwischen C(3) und C(6), deren Länge 141.9 pm beträgt. Beim vergleichbaren Butadien kommt es dagegen nur zu einer Verkürzung der Einfachbindung von 153.3 pm auf 147.6 pm.<sup>[57]</sup> Entgegen früheren Annahmen, die eine Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen über die Einfachbindung des Butadiens als Ursache für die Verkürzung angaben, wird heute davon ausgegangen, dass der Hybridisierungszustand der C-Atome zwischen denen die Einfachbindung besteht – hier zwischen zwei  $sp^2$  C-Atomen – die Hauptursache ist.<sup>[58]</sup> Die darüber hinaus gehende Verkürzung bei **31** um weitere 5.7 pm muss dann ihre Ursache in der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen haben, die einen gewissen Doppelbindungscharakter dieser Einfachbindung bewirkt. Diese starke Verkürzung ist überraschend und wird auch durch eine AM1-Rechnung zur Geometrieoptimierung nicht vorhergesagt. Der berechnete Abstand ist mit 148.9 pm sogar etwas länger als im Butadien.

Typisch für Röntgen-Kristallstrukturanalysen von Verbindungen mit linearen Alkylresten sind die großen Rotationsellipsoide in der ORTEP-Darstellung der C-Atome am Ende der Butylreste, die ihre geringe Fixierung im Kristall belegen. Untypisch für ein an sich symmetrisches Molekül sind unsymmetrische Verformungen (Abb. 15) durch Packungseffekte:

- einseitig ausgerichtete Butylreste
- unterschiedlich ( $13.5^\circ$  und  $10.3^\circ$ ) abgeknickte Butylreste
- nicht planarer, sondern um  $6.4^\circ$  zwischen den Pyrrolringen geknickter Pyrrolopyrrol-Chromphor

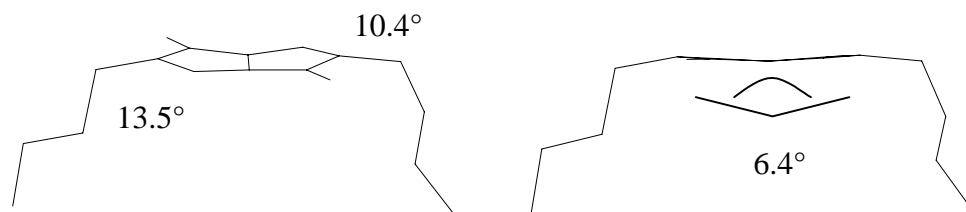


Abb. 15 Das symmetrische Pyrrolopyrrol **31** wird durch Packungseffekte unsymmetrisch verformt.

Als Grund für diese Verformungen kommt die Anordnung der Moleküle in Doppelschichten (siehe Abb. 16) in Frage. Um den Abstand innerhalb der Schicht zu minimieren, werden die

Butylreste nach außen gerichtet. Dadurch können sich die Moleküle bis auf 3.55 Å annähern, während der Abstand zwischen den Doppelschichten 4.61 Å beträgt.

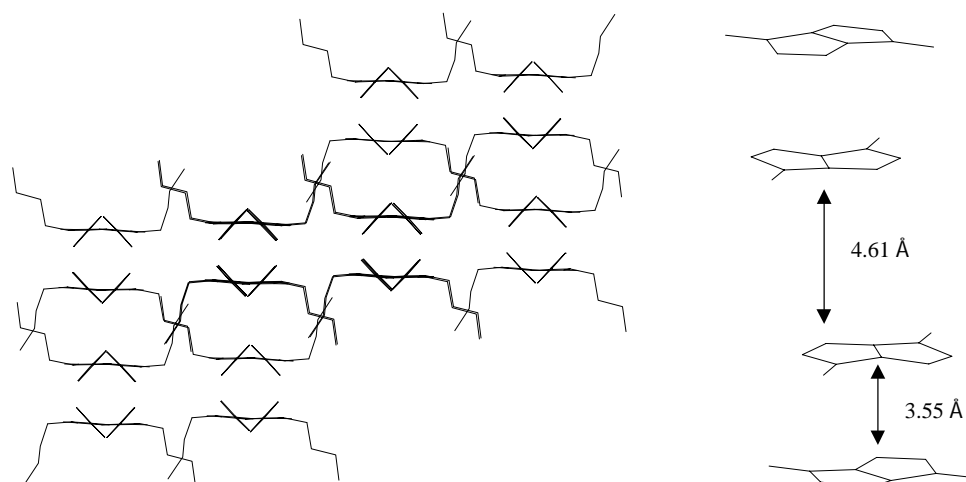


Abb. 16 Links: Die Packung von **31** im Kristall mit Blick quer zu den Pyrrolopyrrol-Chromophoren zeigt die Anordnung der Moleküle in Doppelschichten. Rechts: Die Abstände zwischen den Schichten (der Übersichtlichkeit halber sind nur die Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-diongrundgerüste dargestellt).

Eine Doppelschicht besteht aus zwei Pyrrolopyrrol-Chromophor-Ebenen, deren Moleküle so angeordnet sind, dass die N-Atome der einen Schicht fast genau über den Carbonyl-Sauerstoff-Atomen der anderen Schicht zu liegen kommen (siehe Abb. 17).

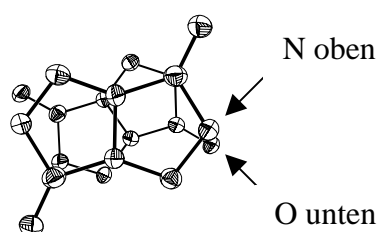


Abb. 17 Die Pyrrolopyrrol-Chromophore einer Doppelschicht der Packung von **31** sind versetzt angeordnet. Die N-Atome der einen Schicht liegen fast genau über den O-Atomen der anderen Schicht.

Diese Anordnung der Chromophore im Kristall bewirkt, dass die elektronenreichen (Stickstoffatome) und die elektronenarmen Bereiche (Carbonylgruppen) nahe beieinander liegen. Dadurch kann es zu intermolekularen CT-Prozessen im Kristall kommen, die ein Grund für die sehr schwache Festkörperfluoreszenz von **31** sein können.<sup>[45b]</sup>

## 1.5 Aryl substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione

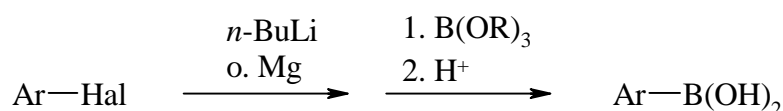
### 1.5.1 Methoden zur Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen

Die älteren Methoden zur unsymmetrischen Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen schieden hier aus verschiedenen Gründen aus. So entstehen während der Gomberg-Bachmann-Reaktion zur Arylierung von Diazonium-Salzen intermediär Aryl-Radikale. Diese neigen zu Nebenreaktionen, die ein Grund für die mäßigen Ausbeuten (i. a. < 40%) sind.<sup>[59]</sup> Die Ullmann-Kupplung, eine reduktive Dimerisierung von Aryliodiden mit Kupfer, hat den Nachteil, dass drei verschiedene Produkte entstehen können, wenn sie als Kreuzkupplung durchgeführt wird. Erfolgreiche unsymmetrische Ullmann-Kupplungen setzen voraus, dass sich die Aryl-Kupplungspartner in ihren elektronischen Eigenschaften drastisch unterscheiden, wie z. B. Picrylchlorid und Iodbenzol.<sup>[60]</sup>

Viele moderne Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsmethoden sind grundsätzlich gut für die Verknüpfung von Arylhalogeniden bzw. -triflaten mit Arylmetallverbindungen geeignet, weisen aber nicht so viele Vorteile wie die Suzuki-Kupplung auf.<sup>[61]</sup> Bei der in Mechanismus, Einsatzbereich und Einschränkungen ähnlichen Stille-Kupplung<sup>[66]</sup> werden giftige Organo-Zinn-Verbindungen eingesetzt, während die Kumada-Reaktion<sup>[62]</sup> zur Nickel- bzw. Palladium-katalysierten Verknüpfung von Grignard-Verbindungen mit Arylhalogeniden zwar auf giftige Komponenten verzichtet, aber auch nicht den großen Einsatzbereich von Suzuki- und Stille-Kupplung aufweist, da Organo-Magnesium-Verbindungen nicht sehr tolerant gegenüber funktionellen Gruppen wie z. B. C=O, NH<sub>2</sub>, und OH sind.

### 1.5.2 Synthese

Bei der Palladium-katalysierten Suzuki-Reaktion wird eine Organobor-Verbindung (meist eine Boronsäure oder ein Boronsäureester) mit einem Alkenyl-, Alkynyl-, oder – wie hier – mit einem Arylhalogenid bzw. -triflat in Gegenwart von 2 Äquivalenten Base umgesetzt. Arylboronsäuren sind aus Arylhalogeniden durch Metallierung, Abfangen der Metall-Aryl-Verbindung mit Borsäureester und anschließende Hydrolyse zur Boronsäure leicht zugänglich.

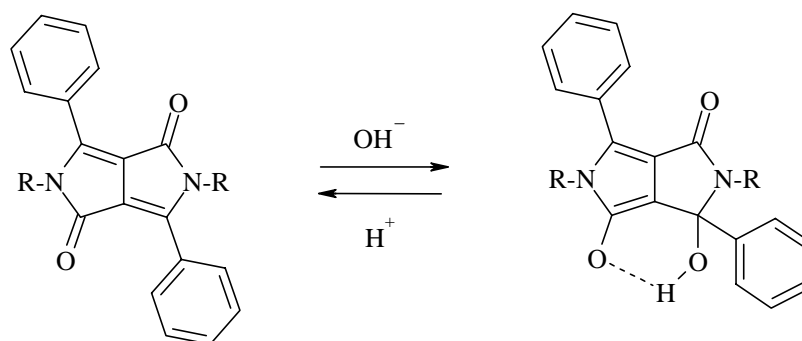


Dabei kann die Metallierung durch Halogen-Metall-Austausch mit Lithium-organischen Verbindungen oder durch Direktmetallierung mit Magnesium zur entsprechenden Grignard-



Verbindung erfolgen. Boronsäuren sind luft- und feuchtigkeitsstabil, leicht zu reinigen (meist durch Umkristallisieren in Wasser) und sehr lange Zeit lagerfähig.

Die ersten Versuche die Brom bzw. Dibrom substituierten Pyrrolopyrrole **30** und **31** mit Phenylboronsäure zu kuppeln, waren nicht zufriedenstellend. Unter üblichen Suzuki-Bedingungen (7% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, 2 Äquivalente Natriumhydroxid in wässriger Lösung, 12 Stunden Reaktionszeit in siedendem DME) konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Es konnte kein Edukt mehr nachgewiesen werden, sondern es wurde ein braunes, nicht zu identifizierendes Öl als Hauptprodukt isoliert. Dieses Ergebnis kann dadurch erklärt werden, dass der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus durch das Hydroxid-Ion am vinylogem Carbonyl-Kohlenstoffatom (Michael-Addition) angegriffen und durch weitere Natriumhydroxid-Zugabe völlig zerstört werden kann.<sup>[63]</sup> Da der Angriff des ersten Hydroxid-Ions reversibel ist, wurde der Versuch dennoch durchgeführt, in der Hoffnung durch eine saure Aufarbeitung das Pyrrolopyrrol-System wiederherzustellen.



Wie der Mechanismus der Suzuki-Reaktion (siehe Abb. 18) verdeutlicht, ist die Zugabe von mindestens zwei Äquivalenten Base erforderlich, von denen ein Äquivalent durch die Boronsäure neutralisiert wird.<sup>[64]</sup> Durch die benötigte lange Reaktionszeit wird der Chromophor allerdings trotzdem irreversibel zerstört, wie ein Kontrollversuch unter entsprechenden Bedingungen aber ohne Base zeigt, bei dem das Edukt zurückgewonnen werden kann.

Der Mechanismus lässt sich am einfachsten durch einen Katalyse-Zyklus beschreiben.<sup>[64]</sup> Der Zyklus beginnt mit der Entstehung einer koordinativ ungesättigten Palladium(0)-Spezies  $\text{Pd}(0)\text{L}_2$  aus dem ursprünglich eingesetzten Katalysator. An diesen  $\text{Pd}(0)\text{L}_2$ -Komplex erfolgt dann die oxidative Addition des Arylhalogenids. Der so entstandene  $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplex ist allerdings nicht reaktiv genug, um mit der Arylboronsäure reagieren zu können. Zunächst muss Halogenid im Komplex durch Hydroxid ausgetauscht werden. Die im Vergleich zur Pd-X-Bindung polarere Pd-O-Bindung bewirkt eine höhere Elektrophilie des Palladiumkomplexes. Jetzt kann die Transmetallierung erfolgen, bei der der Arylrest der Arylboronsäure vom Bor auf den Palladium-Komplex übertragen wird, wobei ein Borsäure-

Anion abgespalten wird. Im letzten Schritt wird das Kupplungsprodukt reaktiv eliminiert und der Katalysator regeneriert.

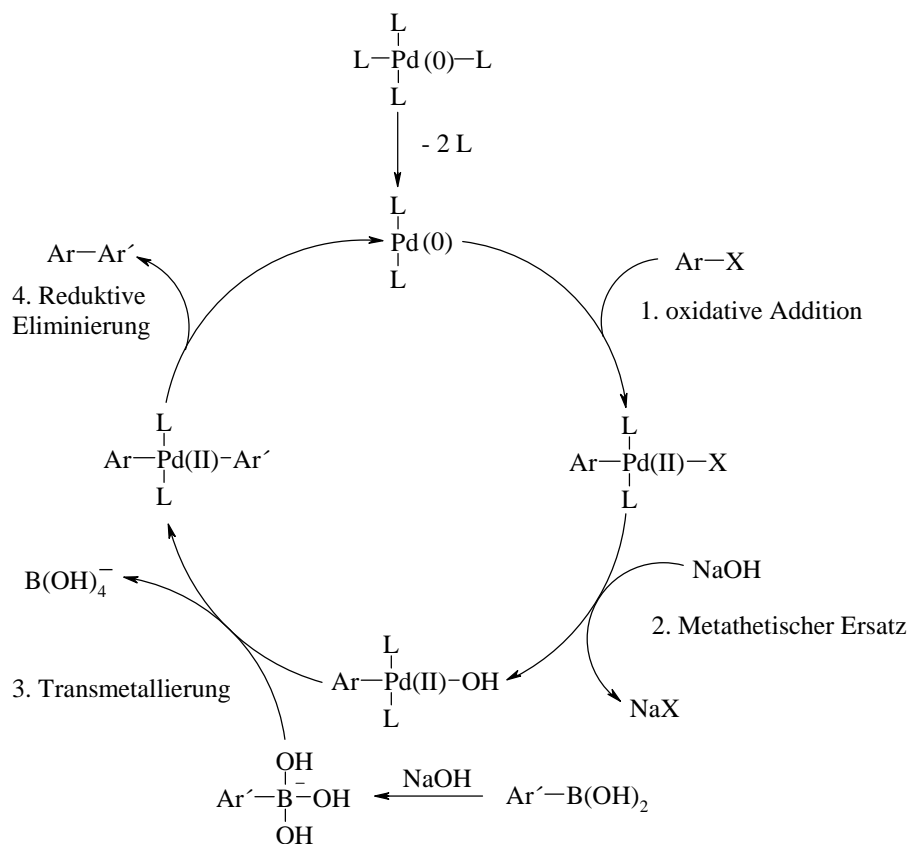
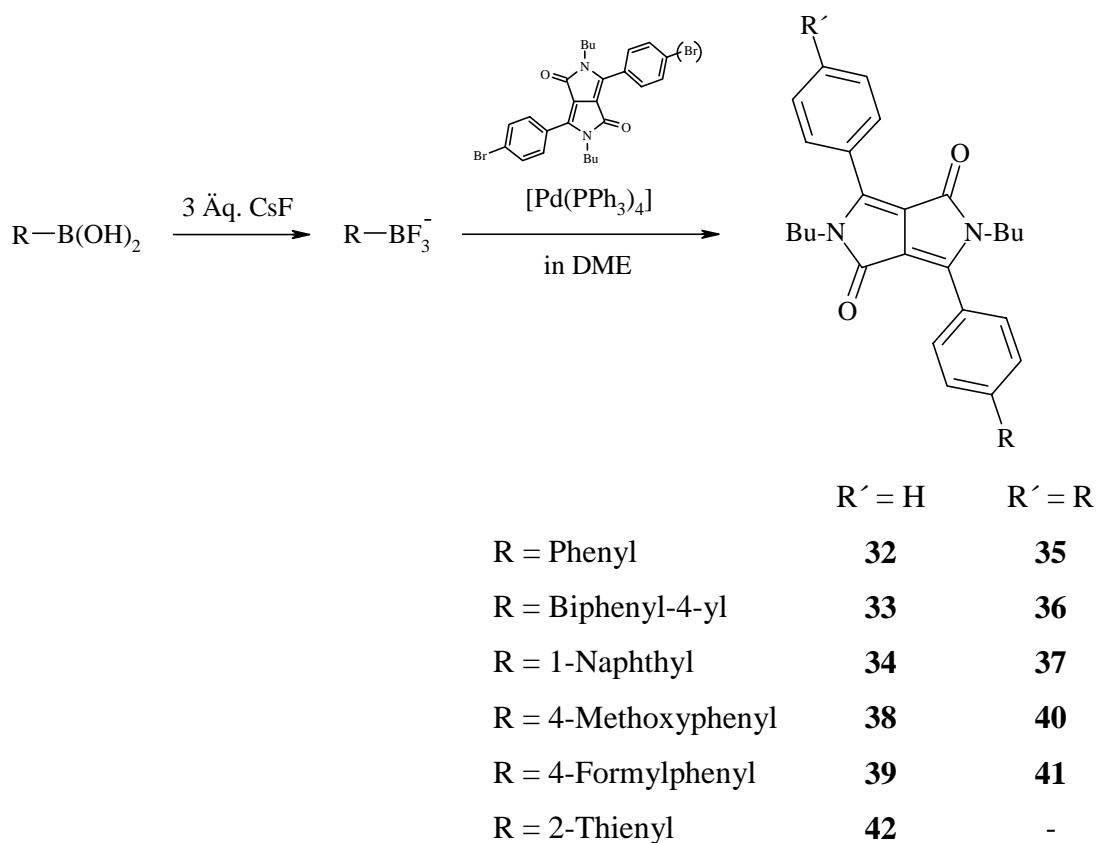


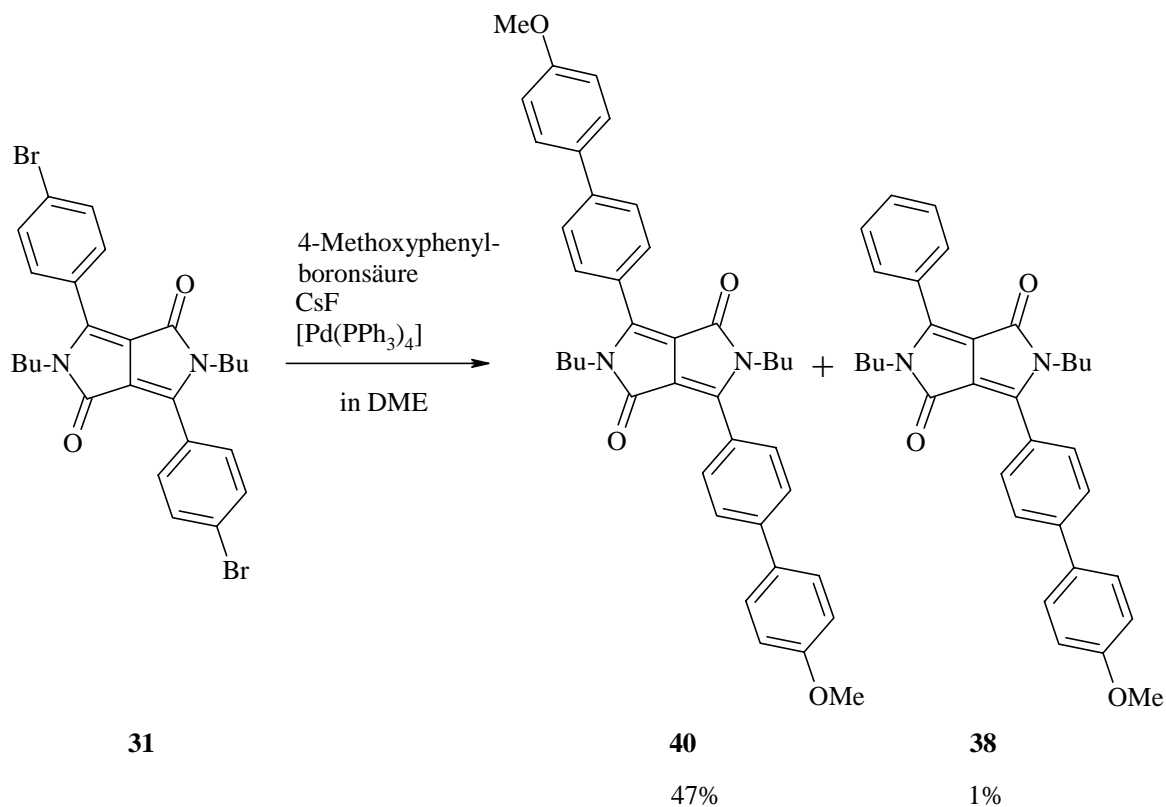
Abb. 18 Katalysezyklus der Suzuki-Reaktion<sup>[64]</sup>

Durch die Verwendung von Natriumcarbonat statt Natriumhydroxid konnte das gewünschte Produkt in 3% Ausbeute hergestellt werden. Das in der Literatur empfohlene Entgasen des Lösungsmittels, um die Oxidation des Katalysators durch Luftsauerstoff zu verhindern, erhöht die Ausbeute nur minimal auf 5%. Die Verwendung eines höhersiedenden Lösungsmittelgemisches aus *n*-Butanol und Toluol (1:1) blieb ohne Erfolg. Auch die Durchführung unter nichtwässrigen Bedingungen in DMF mit Triethylamin als Base führte nicht zu besseren Ausbeuten.

Erst die basenfreie<sup>[65]</sup> Variante der Suzuki-Reaktion ermöglicht Ausbeuten zwischen 33% und 59%. Dazu wird die Reaktivität der Boronsäure durch die Zugabe von drei Äquivalenten Cäsiumfluorid erhöht, die die Boronsäure in das entsprechende Aryl-trifluoroboratanion überführen. Die Zugabe von Base zur Erhöhung der Elektrophilie des Palladium-Komplexes ist dann nicht mehr nötig.

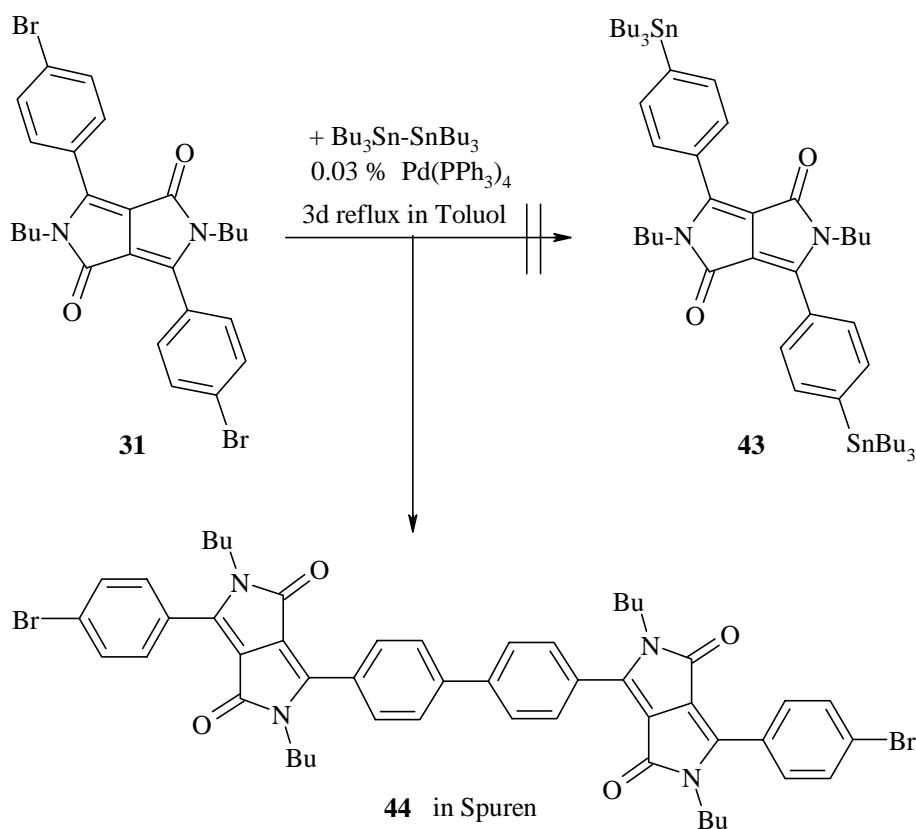


Meist wird dabei als Nebenreaktion eine reduktive Enthalogenierung beobachtet. So konnte etwa bei der Herstellung von **40** in einer Ausbeute von 1% die entbromierte Verbindung **38** durch Säulenchromatographie aus dem Rohprodukt isoliert werden.



Viele funktionelle Gruppen müssen bei der Herstellung von Boronsäuren aufwändig geschützt und entschützt werden, da sie sonst bei der Metallierung unerwünschte Nebenreaktionen eingehen. Gelänge die Herstellung einer Pyrrolopyrrol-Boronsäure, könnten Alkenyl-Alkynyl- oder Arylhalogenide direkt gekuppelt werden. Die oben vorgestellten Methoden zur Boronsäureherstellung scheiden jedoch aus, weil der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus nicht gegen die nötigen metallorganischen Reagenzien geschützt werden kann. Daher wurde versucht, Tributylstannan als funktionelle Gruppe einzuführen, die wie eine Boronsäure unter Palladium-Katalyse gekuppelt werden kann (Stille-Reaktion).<sup>[66]</sup>

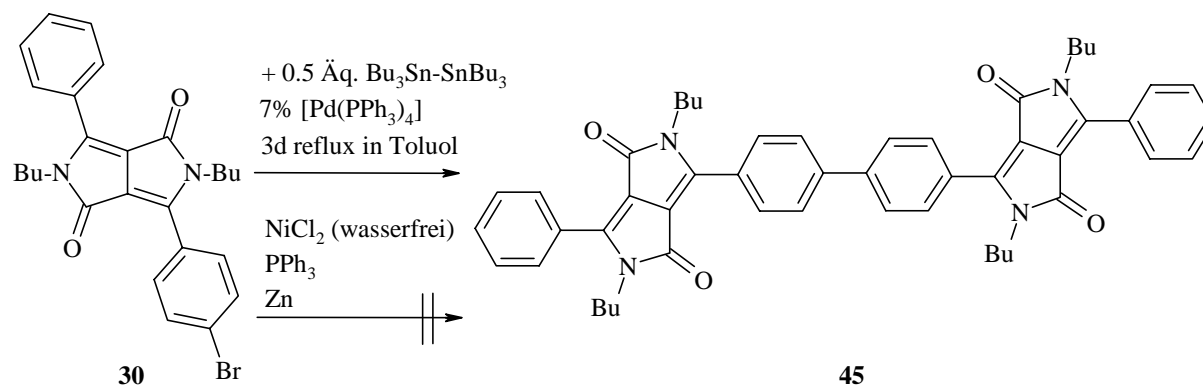
Von Azizian, Eaborn, Pidcock wurde 1981 eine milde Palladium-katalysierte Reaktion von Arylhalogeniden mit Hexaalkyldistannanen vorgestellt, die die Synthese von Trialkylstannanen in der Gegenwart von Carbonylgruppen (und anderen funktionellen Gruppen) erlaubt.<sup>[67]</sup> Unter den angegebenen Bedingungen reagiert das Dibrom substituierte Pyrrolopyrrol **31** aber nicht zur gewünschten Zinnverbindung **43**. Stattdessen liegt auch nach drei Tagen Reaktionszeit hauptsächlich Edukt vor. In geringen Spuren kann durch MS-Spektroskopie das Dimerisierungsprodukt **44** nachgewiesen werden. Der Molekül-Peak zeigt das typische Isotopenmuster für zwei Bromatome.



Dieser Reaktionsverlauf ist nachvollziehbar, da die Bedingungen bis auf die geringere Katalysatorkonzentration von  $0.03\%$  statt ca.  $5\%$  der Stille-Kupplung entsprechen.

Offensichtlich wirkt der Akzeptorsubstituent Pyrrolopyrrol am Brombenzol in der Stannylierungsreaktion deaktivierend und in der Stille-Kupplung aktivierend.

Bei der Synthese des Dichromophors **45** aus der Monobrom-Verbindung **30** konnten diese Reaktivitätsverhältnisse genutzt werden.

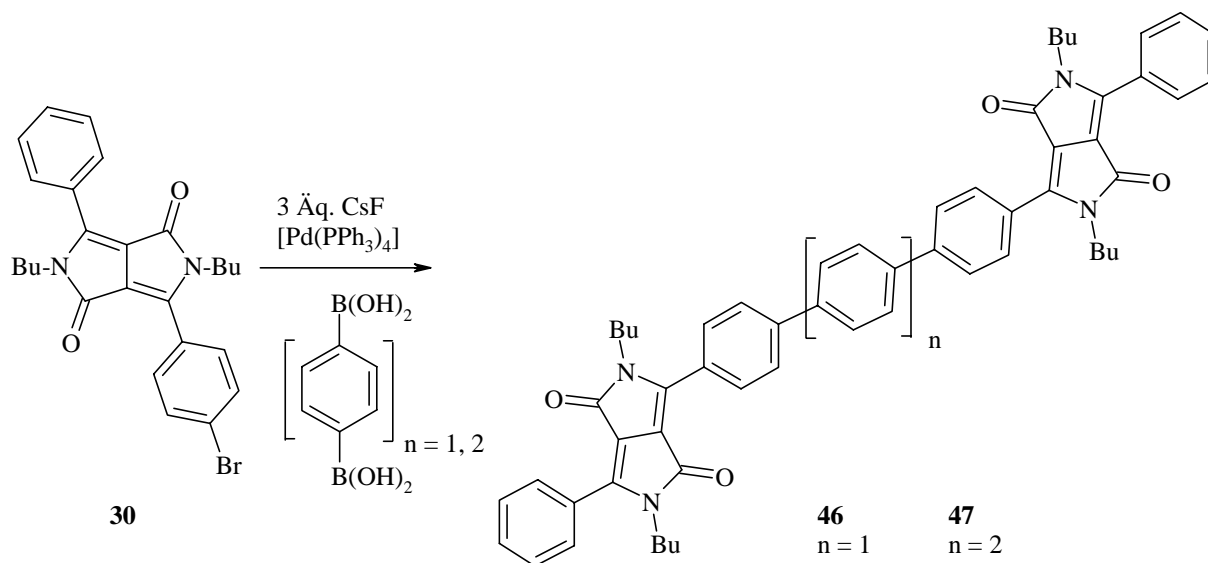


Dazu wurden Bedingungen gewählt, die die Kupplungsreaktion begünstigen:

- hohe Katalysatorkonzentration (7%)
- 0.5 statt 1.0 Äquivalente Hexabutyldistannan
- hohe Konzentration

Allerdings konnte trotz einer Reaktionsdauer von 3 Tagen **45** nur in einer Ausbeute von 1.7% isoliert werden. Eine noch längere Reaktionsdauer ist nicht sinnvoll, weil nach 3 Tagen ein schwarzer Niederschlag anzeigt, dass sich metallisches Palladium abscheidet. Aufgrund der überraschenden Absorptions- und Emissionseigenschaften (siehe 1.6.3), wurde versucht **45** in besseren Ausbeuten herzustellen. Obwohl die dazu verwendete moderne Variante der Ullmann-Kupplung (Zink statt Kupfer, Nickel-Phosphin-Katalyse) nur eine Temperatur von 50 °C verlangt, wird der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus nach wenigen Stunden völlig zersetzt.

Um **45** mit Dichromophoren vergleichen zu können, die sich durch einen größeren Abstand der Chromophore auszeichnen, wurde die Monobrom-Verbindung **30** mit den bifunktionellen Diboronsäuren 1,4-Phenylendiboronsäure und 4,4'-Biphenyldiboronsäure umgesetzt. 4,4'-Biphenyldiboronsäure reagiert in befriedigender Ausbeute (33%) in einer Reaktionszeit von 3 Tagen zu **47**. Die dichromophore Verbindung **46**, bei der die Pyrrolopyrrol-Heterocyclen durch 3 Phenylringe getrennt sind, ist auch durch längere Reaktionszeiten und in dem höher siedendem Lösungsmittelgemisch Butanol/Toluol statt DME nicht einmal in Spuren nachzuweisen. Offenbar ist die Transmetallierung, bei der der Arylrest von 1,4-Phenylendiboronsäure auf den Pyrrolopyrrol-Palladium-Komplex übertragen wird, durch die Doppelmetallierung bzw. -borierung erschwert.



### 1.5.3 Spektroskopische Daten

#### 1.5.3.1 Die Fluoreszenz organischer Verbindungen

Viele Fluoreszenzeigenschaften von organischen Molekülen wie die Lage, Form und Struktur der Spektralbanden, den Stokes-Shift oder die Intensität bzw. Löschung der Fluoreszenz kann man anhand des modifizierten Jablonski-Schemas (siehe Abb. 19) erklären, in dem die ablaufenden photochemischen Prozesse und die Lebensdauer der betreffenden Zustände zusammengefasst sind.<sup>[68]</sup> Der Ausgangspunkt des Absorptions-Emissions-Zyklus ist der Schwingungsgrundzustand (zumindest bei Raumtemperatur und darunter) des elektronischen Singulett-Grundzustands  $S_0$ . Von hier aus erfolgt bei Absorption eines Photons innerhalb von ca.  $10^{-15}$  s die Anregung in ein Schwingungsniveau eines der elektronisch angeregten Zustände  $S_n$ . Da dieser Prozess sehr schnell abläuft, findet die Anregung vorerst ohne die Anpassung der Atomkernkoordinaten an das jetzt veränderte Potential statt (Frank-Condon-Prinzip).<sup>[69]</sup> In einem Energie-Niveau-Schema eines zweiatomigen Moleküls (siehe Abb. 20) bewirkt dieses Prinzip den senkrechten Übergang (d. h. der Atomabstand  $r$  ändert sich nicht) zwischen dem Potential des  $S_0$  und des  $S_1$ -Zustandes. Durch *Internal Conversion* kommt es dann innerhalb von ca.  $10^{-12}$  s zum strahlungslosen Übergang in den Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Niveaus (nur in wenigen Ausnahmen erfolgt die Fluoreszenz aus höheren elektronischen Niveaus z. B. bei Azulen).

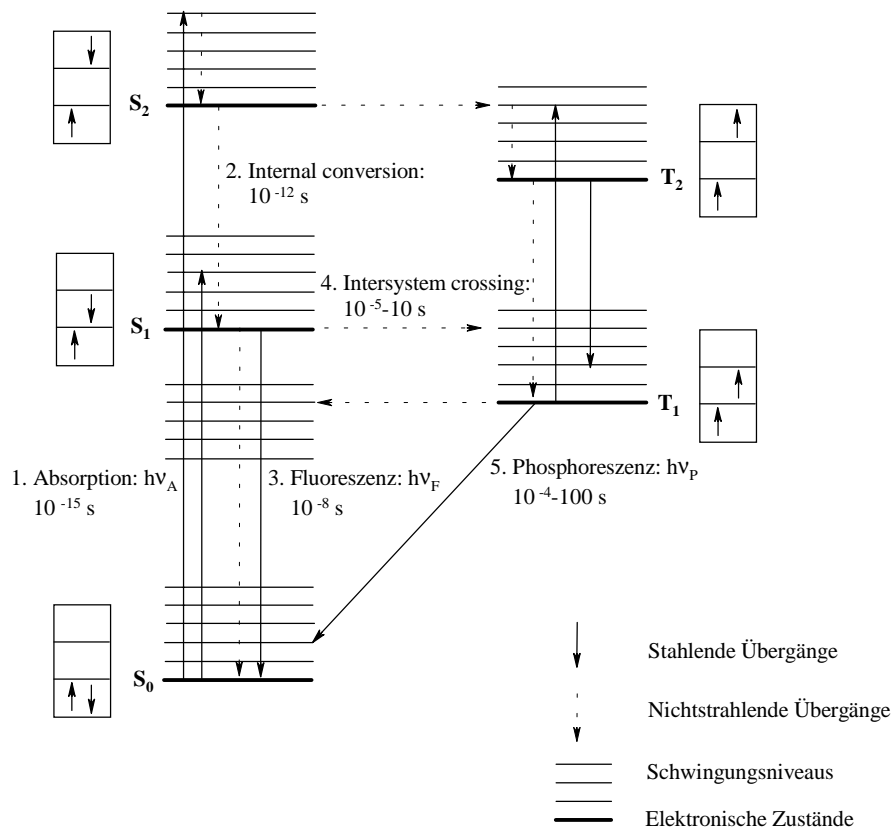


Abb. 19 Jablonski Schema

Der sehr schnell ablaufende Prozess der *Internal Conversion* ist verantwortlich dafür, dass die Emission weitgehend unabhängig ist von der Anregungswellenlänge, da es immer zuerst zu einer strahlungslosen Desaktivierung bis in den Schwingungsgrundzustand von S<sub>1</sub> kommt. Die überschüssige Energie macht sich in Form von Wärme bemerkbar.

Der angeregte Zustand besitzt eine Lebensdauer von ca.  $10^{-8}$  s. Von hier kann dann der Übergang in die Schwingungsniveaus des S<sub>0</sub>-Zustands erfolgen, der von der Emission des langwellig verschobenen Fluoreszenzlichts begleitet ist. Eine indirekte Folge ist die überlagerte Schwingungsfeinstruktur der Absorptions- und Emissionsspektren, sowie die Stokes-Regel, nach der sich Absorptions- und Emissionsbande wie Bild und Spiegelbild verhalten. Denn sowohl beim S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub>-Übergang, als auch beim umgekehrten S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>-Übergang erfolgt der intensivste Übergang zwischen den selben Schwingungsniveaus mit dem größten Frank-Condon-Faktor (d. h. wenn wie in Abb. 20 links der Übergang zwischen den Schwingungsniveaus 0 und 2 im Absorptionsspektrum am intensivsten ist, so wird auch im Emissionsspektrum der umgekehrte Übergang am intensivsten sein).

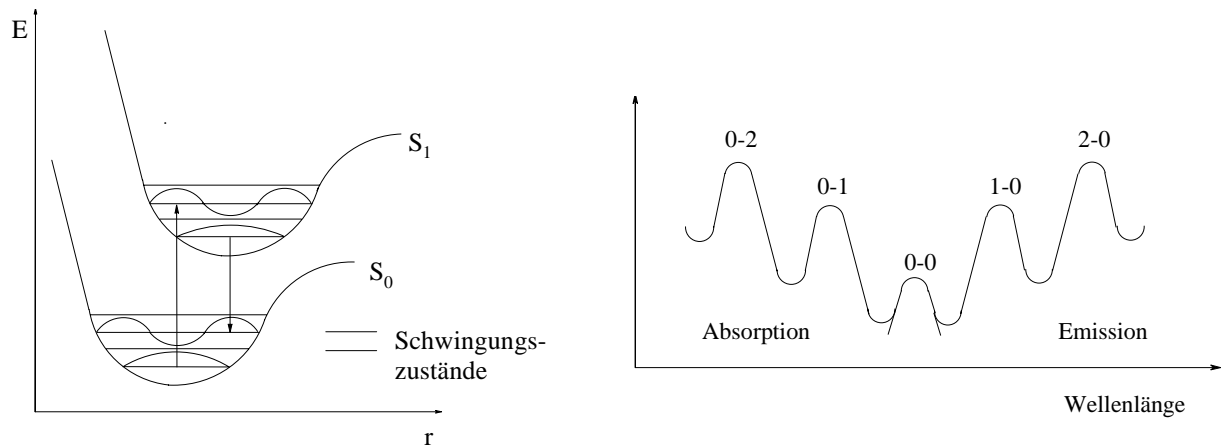


Abb. 20 links: Potential-Schema des  $S_0$ - und des  $S_1$ -Zustandes eines zwei-atomigen Moleküls mit Schwingungszuständen. Elektronische Übergänge finden ohne Änderung der Kernkoordinaten statt. rechts: Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren, die den links dargestellten energetischen Verhältnissen entsprechen.

Die Stokes-Regel wird nicht erfüllt, wenn während der Lebensdauer von  $S_1$  der  $S_1$ -Zustand geändert wird (z. B. durch Konformationsumwandlung, TICT-, Excimer- oder Exciplexbildung), so dass die Emission aus einem anderen Zustand heraus erfolgt.<sup>[70]</sup> Verschiedene Faktoren können auch das Verschwinden der Schwingungsfinestruktur bewirken:

- Durch Wechselwirkungen mit dem Lösemittel kann die Feinstruktur verschmieren.<sup>[71]</sup>
- Eine sehr kurze Lebensdauer bewirkt eine große Energieunschärfe, was sich in einer großen Linienbreite im Spektrum bemerkbar macht. Die Feinstruktur ist nicht mehr sichtbar.<sup>[72]</sup>
- Excimer- und Exciplexfluoreszenz<sup>[49][75]</sup>

Die Spektren von gelösten Molekülen zeigen meist einen unterschiedlichen 0-0-Übergang in der Absorption und der Fluoreszenz (anders als die idealisierten Spektren der Abb. 20 rechts). Die Ursache ist die Reorientierung der Solvathülle während der Lebensdauer des angeregten Zustands. Direkt nach der Absorption befindet sich die Solvathülle in einem Frank-Condon-Zustand, da sie sich noch nicht an das veränderte Dipolmoment des angeregten Zustands angepasst hat. Durch die Reorientierung wird die Energie des angeregten Zustands etwas verringert. Direkt nach der Emission befindet sich die Solvathülle wieder in einem (energetisch ungünstigen) Frank-Condon-Zustand, bevor sie die Gleichgewichtslage des Grundzustands annimmt. In Endeffekt resultiert eine langwellige Verschiebung des 0-0-Übergangs der Fluoreszenz (siehe Abb. 21).



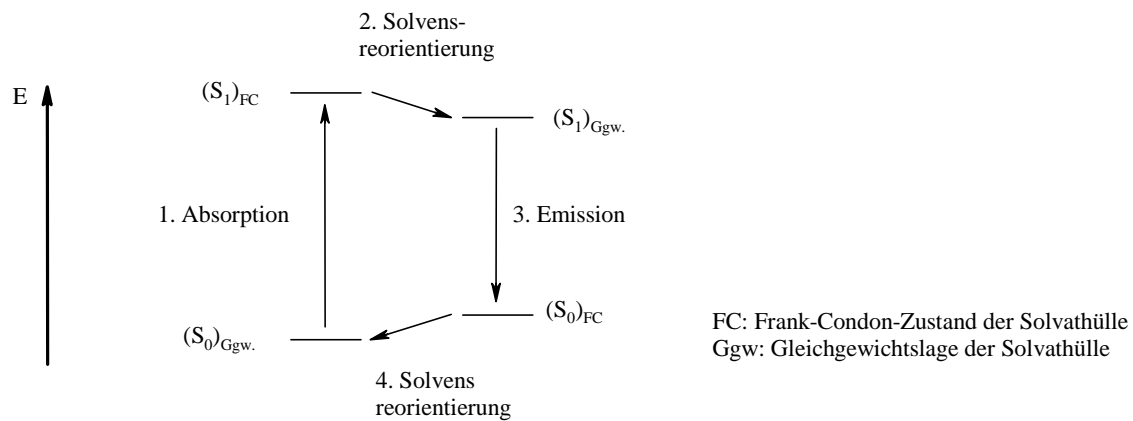


Abb. 21 Der Einfluss der Solvatreorientierung auf den 0-0-Übergang der Absorption und der Fluoreszenz

Neben dem strahlenden oder nichtstrahlenden  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang besteht noch die Möglichkeit der Relaxation durch *Intersystem Crossing* und Phosphoreszenz. *Intersystem Crossing* ist der strahlungslose Übergang zwischen angeregtem Singulettzustand S und Triplettzustand T und umgekehrt. Da dieser Vorgang zwischen  $10^{-5}$  s und 10 s erfordert und damit viel langsamer als die Emission ist, ist er nur von Bedeutung, wenn durch Schweratome oder paramagnetische Atome der Wechsel der Multiplizität gefördert wird.<sup>[73]</sup> Die Lebensdauer des so erreichten  $T_1$ -Zustands beträgt die sehr lange Zeit von  $10^{-4}$  bis  $10^2$  s. Da die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Desaktivierung proportional ist der Lebensdauer, findet man Phosphoreszenz organischer Moleküle meist nur in gefrorenen Gläsern, in denen Wechselwirkungen der sehr reaktiven Triplettzustände seltener als in Lösung auftreten. In Lösung ist *Intersystem Crossing* daher meist ein Weg zur Fluoreszenzlöschung.

### 1.5.3.1.1 Diskussion der spektroskopischen Daten der Verbindungen **31-41**, **45** und **47**

Die *N*-Alkylierung des Dibrom substituierten Pyrrolopyrrols **31H** bewirkt nicht nur eine deutliche Löslichkeitssteigerung. Da die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht mehr möglich ist, nimmt die Tendenz zur Aggregatbildung in Lösung ab, was nicht ohne Auswirkungen auf die Gestalt der Absorptions- und Fluoreszenzspektren bleibt (siehe Abb. 22 und Tab. 3).

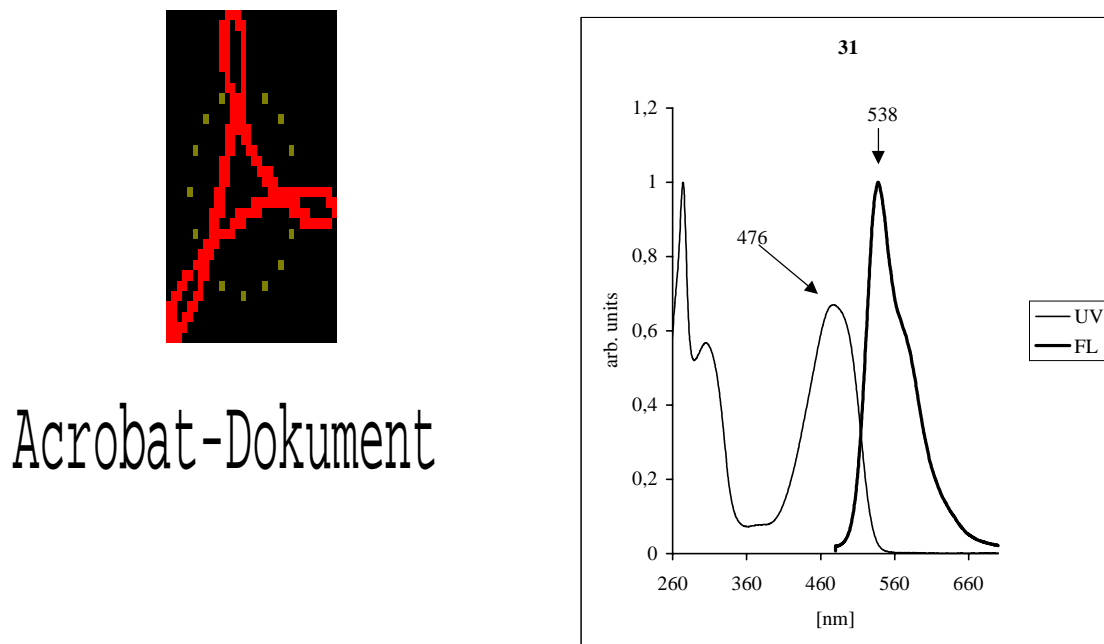
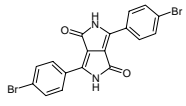
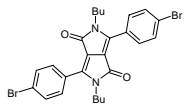


Abb. 22 UV/VIS- und Fluoreszenz-Spektren von **31H** und **31** in DMF

Bildet ein Farbstoff in Lösung Aggregate, werden seine elektronischen Eigenschaften nicht mehr durch ein Einzelmolekül, sondern durch die Gesamtheit aller Moleküle des Aggregats beschrieben.<sup>[74]</sup> Das führt bei **31H** zur Entstehung von zwei zusätzlichen langwelligen Banden bei 559 nm und 514 nm im UV/VIS-Spektrum, die bei **31** nicht auftreten. Die Tendenz zur Aggregatbildung wird durch die *N*-Alkylierung allerdings wahrscheinlich nicht vollständig unterdrückt. Das zeigt der Vergleich der Fluoreszenzspektren von **31H** und **31**. Der Peak bei 566 nm im Spektrum von **31H** ist bei **31** zwar nicht mehr festzustellen, allerdings weist die Emissionsbande von **31** eine Schulter im Bereich von 570 nm auf.

Tab. 3 Absorptions- und Emissionsdaten der Verbindungen **31H** und **31** (gemessen in DMF)

| Nr.        | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | lg $\epsilon^b)$ | Flu. <sup>c)</sup><br>[nm] | $\Phi^d)$<br>[%] |
|------------|---|----------------------------|------------------|----------------------------|------------------|
| <b>31H</b> |  | 559                        | 3.997            | 566                        | -                |
|            |   | 514                        | 4.258            |                            |                  |
|            |   | 479                        | 4.171            |                            |                  |
|            |   | 320                        | 4.072            |                            |                  |
|            |   | 270                        | 4.363            |                            |                  |
| <b>31</b>  |  | 476                        | 4.282            | 538                        | 93               |
|            |   | 304                        | 4.218            |                            |                  |
|            |   | 274                        | 4.477            |                            |                  |

a) Absorption; b) Absorptionskoeffizient; c) Fluoreszenz; d) Fluoreszenzquantenausbeute in  $\text{CHCl}_3$ , bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Das Dibrom substituierte Pyrrolopyrrol **31** zeigt mit 93% die zweithöchste Fluoreszenzquantenausbeute aller für diese Arbeit synthetisierten Pyrrolopyrrole, obwohl Bromsubstituenten häufig für Fluoreszenzminderung oder sogar Löschung verantwortlich sind. Kohlenstoff-Brombindungen können angeregte Zustände durch Prädissociation strahlungslos deaktivieren, weil die Energie des  $S_1$ -Zustandes in die Spaltung der Bindung umgeleitet werden kann (siehe Abb. 23).

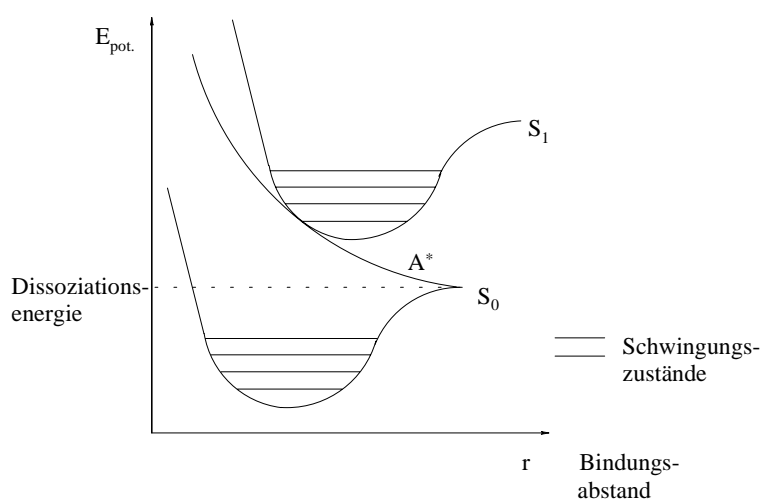
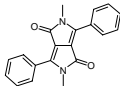
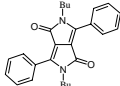
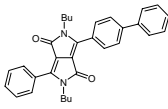
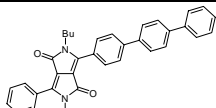
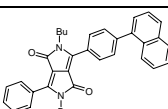
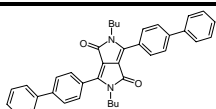
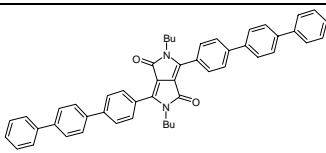
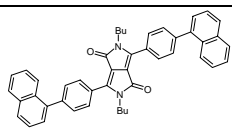


Abb. 23 Potentialkurven des  $S_1$ - und des  $S_0$ -Zustandes für ein zweiatomiges Molekül. Prädissociation ist möglich, wenn zwischen  $S_1$  und  $S_0$  ein zweiter instabiler Anregungszustand  $A^*$  existiert, der  $S_1$  schneidet oder berührt und in den die Anregungsenergie umgeleitet werden kann.

In dem hier vorliegenden Fall erfolgt die Anregung allerdings so langwellig d. h. energiearm, dass die Kohlenstoff-Brombindung unbeeinflusst bleibt.

Die Verlängerung des butylierten DPP (Bu-DPP) **25** um eine Phenyleinheit zum Biphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **32** bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Absorption um 9 nm und der Fluoreszenz um 16 nm (siehe Tab. 4).

Tab. 4 Der Einfluss zusätzlicher Phenyleinheiten auf die spektroskopischen Eigenschaften von DPP-Farbstoffen (gemessen in Chloroform)

| Nr.       | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | Flu.(FK) <sup>c)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda$ <sup>d)</sup><br>[nm] | $\Phi$ <sup>e)</sup><br>[%] |
|-----------|---|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| <b>24</b> |    | 474                        | 523                        | —                              | 49                                    | 95 <sup>[47]</sup>          |
| <b>25</b> |    | 469                        | 525                        | 549                            | 56                                    | 93                          |
| <b>32</b> |    | 478                        | 541                        | 568                            | 63                                    | 86                          |
| <b>33</b> |   | 480                        | 554                        | 569                            | 74                                    | 81                          |
| <b>34</b> |  | 476                        | 538                        | 567                            | 62                                    | 87                          |
| <b>35</b> |  | 487                        | 553                        | 592                            | 66                                    | 89                          |
| <b>36</b> |  | 492                        | 561                        | 620                            | 69                                    | 88                          |
| <b>37</b> |  | 485                        | 549                        | 563                            | 64                                    | 88                          |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Festkörperfluoreszenz; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Der Einfluss der Verlängerung des  $\pi$ -Systems auf die Emission von **32** macht sich stärker bemerkbar, da im angeregten Zustand wegen der Planarisierung eine besser Konjugation des  $\pi$ -Systems möglich ist. Für den Grundzustand ergeben AM1-Rechnungen eine Verdrillung des ersten Phenylrings gegenüber dem Pyrrolopyrrol-Heterocyclus von  $41^\circ$  und eine Verdrillung von  $40^\circ$  zwischen den Phenylringen. Die weitere Verlängerung verursacht beim

Triphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **33** fast keine Veränderung der Absorption mehr, da auch der neu hinzugekommene Phenylring – nach AM1-Berechnung für den Grundzustand – um  $40^\circ$  gedreht ist und ohne Einfluss auf den Grundchromophor bleibt. Das emittierte Fluoreszenzlicht ist aber aus den erwähnten Gründen um 13 nm bathochrom gegenüber **32** verschoben.

Gegenüber dem methylierten Pyrrolopyrrol **24** ergibt sich ein um 51% vergrößerter Stokes-Shift von 74 nm. Trotz der zunehmenden Beweglichkeit sinkt die Fluoreszenz-Quantenausbeute durch die Verknüpfung des ersten Phenylrings nur um 7%-Punkte und um weitere 5%-Punkte durch den zweiten Ring auf gute 81% bei **33**. Ein Grund dafür, dass die Quantenausbeute nicht stärker abnimmt, ist die kurze Fluoreszenzlebensdauer des DPP-Fluorophors von ca. 7 ns.<sup>[46]</sup> Im Vergleich dazu ist die Fluoreszenzlebensdauer von Biphenyl mit 107 ns<sup>[75]</sup> ca. 15 mal so groß. Da die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Desaktivierung proportional zur Fluoreszenzlebensdauer ist, überrascht die geringe Fluoreszenzquantenausbeute von 15% bei Biphenyl nicht. Die Butylreste verringern zwar die Starrheit des Moleküls, tragen aber auch bei längerer Fluoreszenzlebensdauer kaum zur strahlungslosen Desaktivierung angeregter Zustände bei.<sup>[50]</sup>

Die spektroskopischen Daten des Naphthylphenyl substituierten Pyrrolopyrrols **34** lassen vermuten, dass noch größere Konformationsänderungen zwischen Grund- und Anregungszustand nicht mehr ohne weiteres möglich sind, da die dafür nötigen größeren Verdrillungswinkel im Grundzustand nur durch sterische Hinderung zu erreichen sind, die dann aber die Planarisierung im angeregten Zustand verhindern. Die AM1-Geometrie-Optimierung ergibt einen Winkel von  $59^\circ$  zwischen Naphthalin und Phenylring, sowie die üblichen  $41^\circ$  zwischen Phenylring und Pyrrolopyrrol-System. Damit ist im Grundzustand die Naphthalin-Ebene um  $80^\circ$  gegenüber der Pyrrolopyrrol-Ebene geneigt (siehe Abb. 24). **34** absorbiert trotz größerem  $\pi$ -System zwar geringfügig kürzerwellig als das Biphenyl substituierte Pyrrolopyrrol **32**, was für die gewünschte schlechtere Konjugation – also stärkere Verdrillung – des Naphthylrestes mit dem Hauptchromophor spricht, die auch durch die AM1-Rechnung signalisiert wird. Die ebenfalls kürzerwellige Emission belegt allerdings, dass es im angeregten Zustand wegen sterischer Hinderung nicht mehr zum Einschwenken des Naphthylphenyl-Restes in die Chromophor-Ebene kommen kann. Im Endeffekt resultiert daraus ein fast gleich großer Stokes-Shift bei **33** und **34**.

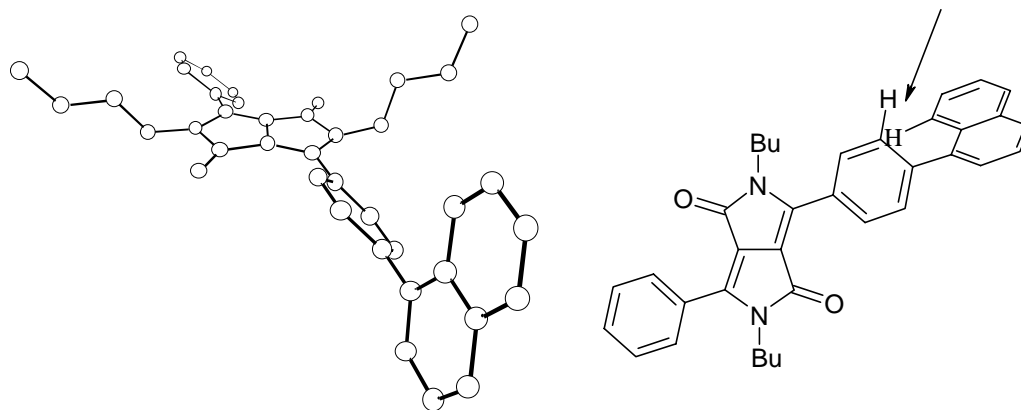


Abb. 24 Die Geometrieoptimierung nach AM1 ergibt für **34** eine Verdrillung der Naphthalinebene von  $80^\circ$  gegenüber der Pyrrolopyrrol-Ebene.

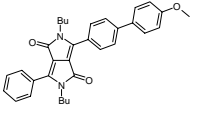
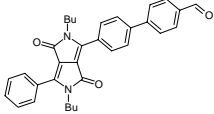
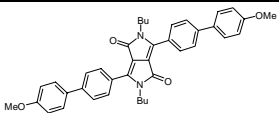
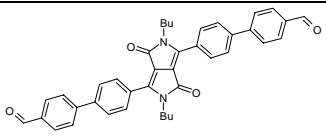
Vergleicht man die bisher diskutierten unsymmetrischen mit den entsprechenden disubstituierten symmetrischen Pyrrolopyrrolen **35**, **36** und **37** erkennt man, dass der symmetrische Zweitsubstituent für die Absorptionsverschiebung noch mal den gleichen Beitrag liefert, der durch unsymmetrische Substitution erreicht wurde. So verschiebt die symmetrische Verlängerung von Bu-DPP **25** um zwei Phenylringe zum zweifach Biphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **35** die Absorption um  $2 \times 9$  nm auf 487 nm, während die einfache Verlängerung zu **32** eine Verschiebung von 9 nm bewirkt. Wäre der Einfluss der Zweitsubstitution auf die Emission ebenfalls additiv, könnte man bei den symmetrisch substituierten Pyrrolopyrrolen größere Stokes-Shifts als bei den unsymmetrischen erwarten, da sich der Effekt der Vergrößerung des  $\pi$ -Systems auf die Emission stärker auswirkt und so der Abstand Emission/Absorption wächst. Der Einfluss der symmetrischen Verlängerung auf die Emission ist allerdings unteradditiv. Für **35** erwartet man eine bathochrome Fluoreszenzverschiebung von  $2 \times 16$  nm; gefunden werden 28 nm. Noch deutlicher ist diese Tendenz beim zweifach Triphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **36** zu erkennen, dessen Emission nur um 36 nm statt um  $2 \times 29$  nm längerwellig ist als bei Bu-DPP **25**.

Die Existenz einer größeren Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden bei unsymmetrischen Molekülen kann diese Entwicklung nicht erklären. Mehr Schwingungsfreiheitsgrade sind eine Erklärung für die minimal schlechteren Fluoreszenzquantenausbeuten der unsymmetrischen Pyrrolopyrrole, da durch mehr und dichter zusammenliegende Schwingungszustände die Wahrscheinlichkeit für eine Resonanz bzw. Kopplung zwischen Elektronen- und Schwingungszuständen zunimmt und damit auch die strahlungslose Desaktivierung.<sup>[72]</sup> Eine Ursache für die kürzerwellig, als erwartet bestimmte Emission kann darin liegen, dass es innerhalb der kurzen Fluoreszenzlebensdauer nicht möglich ist, dass alle 6 Phenylringe der Verbindung **36** mit dem Pyrrolopyrrol-Chromphor in eine Ebene schwenken. Ein Hinweis auf

diese Annahme ist die im erwarteten additiven Bereich liegende Emission des zweifach Naphthylphenyl substituierten Pyrrolopyrrols **37**. Ein Naphthylsubstituent bei **34** verschiebt die Emission um 13 nm, während zwei Naphthylsubstituenten eine bathochrome Verschiebung um 24 nm bei **37** bewirken. Da die Naphthylsubstituenten nicht in die Pyrrolopyrrol-Ebene schwenken, sondern auch im angeregten Zustand verdrillt sind, ist der Effekt der Zweitsubstitution auf die Emission annähernd additiv.

Die Absorptionseigenschaften der Methoxy und Formyl substituierten Pyrrolopyrrole **38** bis **41** werden durch diese Substituenten nur gering beeinflusst (siehe Tab. 5).

Tab. 5 Absorptions- und Emissionsdaten der Donor- bzw. Akzeptor-substituierten Pyrrolopyrrole **38-41** (gemessen in Chloroform)

| Nr.       | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | Flu.(FK) <sup>c)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda$ <sup>d)</sup><br>[nm] | $\Phi$ <sup>e)</sup><br>[%] |
|-----------|---|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| <b>38</b> |    | 481                        | 544                        | 578                            | 63                                    | 89                          |
| <b>39</b> |   | 481                        | 551                        | 612                            | 70                                    | 79                          |
| <b>40</b> |  | 492                        | 560                        | 620                            | 68                                    | 85                          |
| <b>41</b> |  | 493                        | 569                        | 527<br>571                     | 76                                    | 78                          |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Festkörperfluoreszenz; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Die Ursache zeigt die Darstellung der am längstwelligen Übergang beteiligten Molekülorbitale von **32** (siehe Abb. 10, S. 19). Die kleinen Orbitalkoeffizienten der Atome des zweiten neu eingeführten Phenylrings signalisieren dessen geringe Beteiligung am HOMO-LUMO-Übergang. Außerdem sind die Koeffizienten im HOMO und im LUMO gleich groß. Bei den Pyrrolopyrrole **38** und **40** zeigt sich der geringe Einfluss der Methoxygruppe auch an den Emissionswellenlängen, die nur wenig bathochrom (3 nm bzw. 7 nm) gegenüber den unsubstituierten Pyrrolopyrrolen **32** und **35** verschoben sind. Die Formylgruppen wirken hier weniger als Akzeptorsubstituenten sondern mehr als Verlängerung des  $\pi$ -Systems. Wie oben erklärt macht sich diese Verlängerung beim  $S_1 \rightarrow S_0$ -

Übergang stärker bemerkbar. So fluoresziert das einfach Formyl substituierte Pyrrolopyrrol **39** 10 nm längerwellig und das zweifach substituierte Pyrrolopyrrol **41** 16 nm längerwellig als die unsubstituierten Vergleichsverbindungen **32** bzw. **35**, während sich die Absorption nur um 3 bzw. 6 nm verschiebt. Damit ergeben sich große Stokes-Verschiebungen von 70 bzw. 76 nm bei guten Fluoreszenzquantenausbeuten von knapp unter 80%.

Die Festkörperfluoreszenz der durch Suzuki-Reaktion hergestellten Pyrrolopyrrole ist normalerweise deutlich bathochrom (im Durchschnitt um 29 nm) gegenüber der Fluoreszenz in Lösung verschoben. Grund dafür sind ausgeprägte  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im Festkörper, die dazuführen, dass die elektronischen Eigenschaften nicht mehr durch das Einzelmolekül, wie in einer verdünnten Lösung, sondern durch das ganze Kollektiv beschrieben werden müssen.<sup>[74]</sup> Das Festkörperfluoreszenzspektrum von **41** ist daher in zweierlei Hinsicht auffällig, weil es sich aus zwei Peaks zusammensetzt, von denen einer fast genau dem Lösungsspektrum entspricht, während der andere sogar um 42 nm kurzwellig gegenüber der Fluoreszenz in Lösung verschoben ist (siehe Abb. 25).

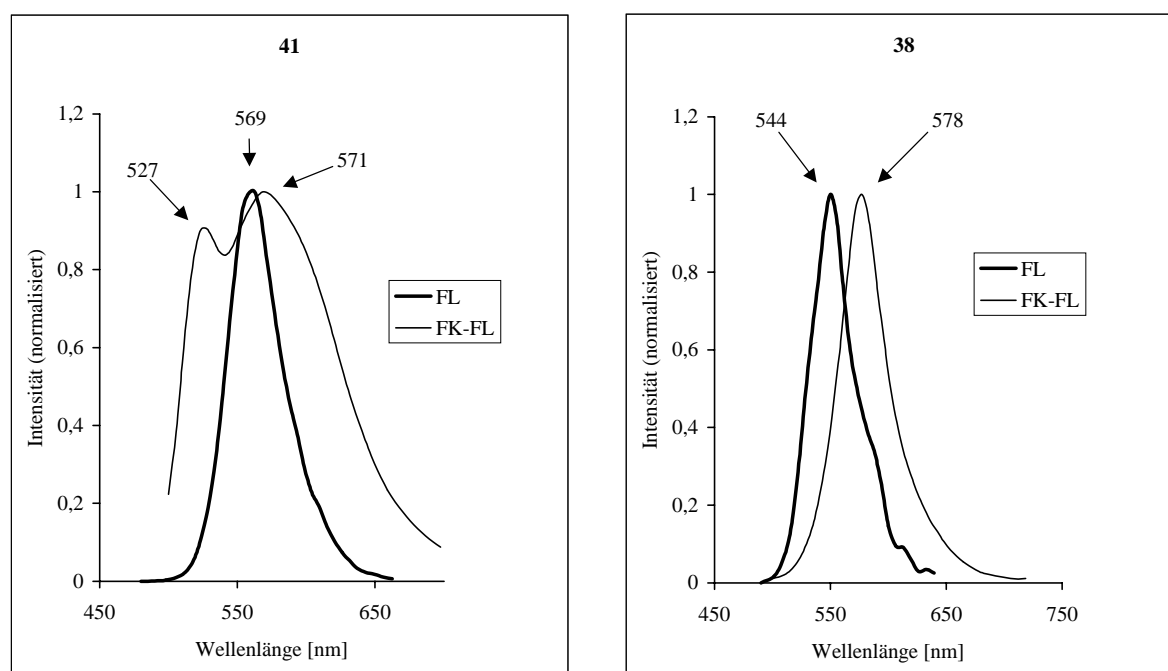


Abb. 25 Fluoreszenz- und Festkörperfluoreszenzspektren von **41** und **38**

Zur Aufnahme des abgebildeten Spektrums wurde **41** zu einem feinen roten Pulver verrieben. Wird die Festkörperfluoreszenz der intakten Mikrokristalle bestimmt, nimmt die Intensität der kurzwelligen Emissionsbande deutlich ab. Diese Abhängigkeit der Festkörperfluoreszenz vom Kristallzustand ist bei verschiedenen Farbstoffklassen wie z. B. den Perylen-3,4-dicarboximiden<sup>[76]</sup> und den Naphtholactamen<sup>[77]</sup> bekannt. Es wird vermutet, dass Gitterdefekte für dieses Verhalten verantwortlich sind.<sup>[76]</sup> Von **38**, das als Vergleichsverbindung mit



langwelliger Verschiebung der Festkörperfluoreszenz dient, und **41** konnten Röntgen-Kristallstrukturanalysen angefertigt werden, die es ermöglichen die räumliche Anordnung der Moleküle im Kristall zu untersuchen.

Die Packung von **41** zeichnet sich dadurch aus, dass die Moleküle in parallelen Schichten angeordnet sind, die gewinkelt zueinander liegen (siehe Abb. 26).

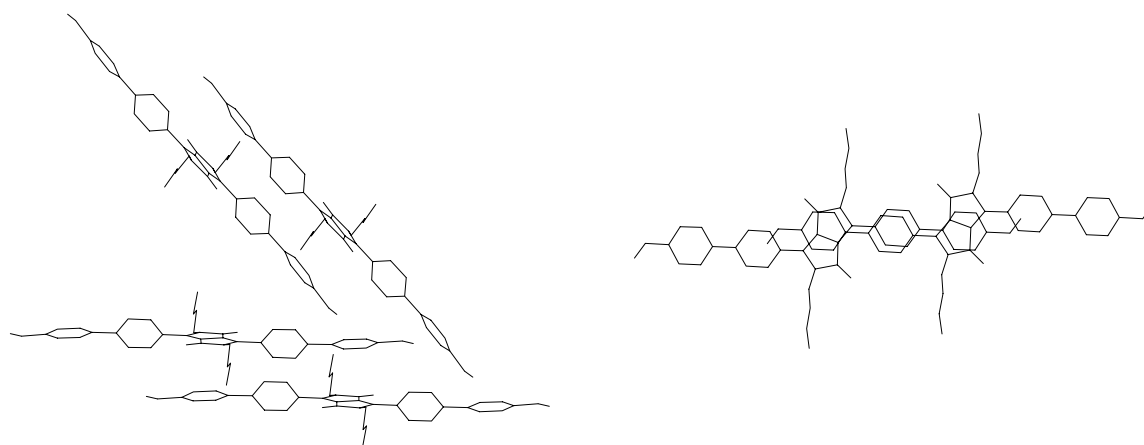


Abb. 26 links: Die Anordnung der Moleküle in der Packung von **41** im Kristall; rechts: Die Pyrrolopyrrol-Chromophore der einen Schicht liegen über den Phenylringen der anderen Schicht.

Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Systemen der Pyrrolopyrrol-Chromophore sind nicht möglich, da die Pyrrolopyrrol-Einheiten der einen Schicht über den Phenylringen der anderen Schicht liegen. Die Moleküle sind ähnlich isoliert wie in Lösung und fluoreszieren auch fast bei der selben Frequenz. Eine zufällige Übereinstimmung der Fluoreszenz in Chloroformlösung mit der Festkörperfluoreszenz aufgrund von Lösungsmiteleinflüssen kann man ausschließen, da Pyrrolopyrrole keine Solvatochromie zeigen. Allerdings ist der Festkörperpeak deutlich verbreitert.

Die monokline Elementarzelle beinhaltet im Zentrum ein vollständiges Pyrrolopyrrol-Molekül und an den acht Ecken jeweils ein Achtel eines Moleküls (siehe Abb. 27). Man erkennt wie weit entfernt und zudem noch verkippt zueinander die Pyrrolopyrrol-Chromophore angeordnet sind.

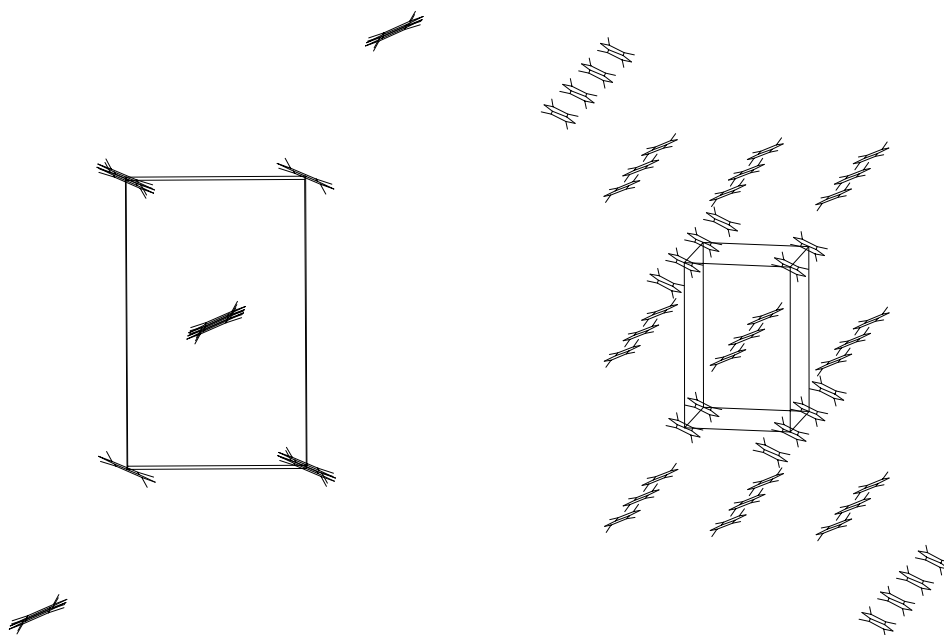


Abb. 27 Zwei Ansichten der Packung von **41** mit eingezeichneter Elementarzelle (der Übersichtlichkeit halber sind nur die Pyrrolopyrrol-Heterocyclen dargestellt)

Die Packung von **38** unterscheidet sich hiervon deutlich. Die Moleküle sind in leicht verkippten Doppelschichten angeordnet (siehe Abb. 28). Innerhalb der Doppelschichten sind die parallelen Pyrrolopyrrol-Ebenen versetzt zueinander angeordnet, so dass die N-Atome der einen Schicht genau über den Carbonyl-O-Atomen der anderen Schicht liegen (siehe Abb. 29).

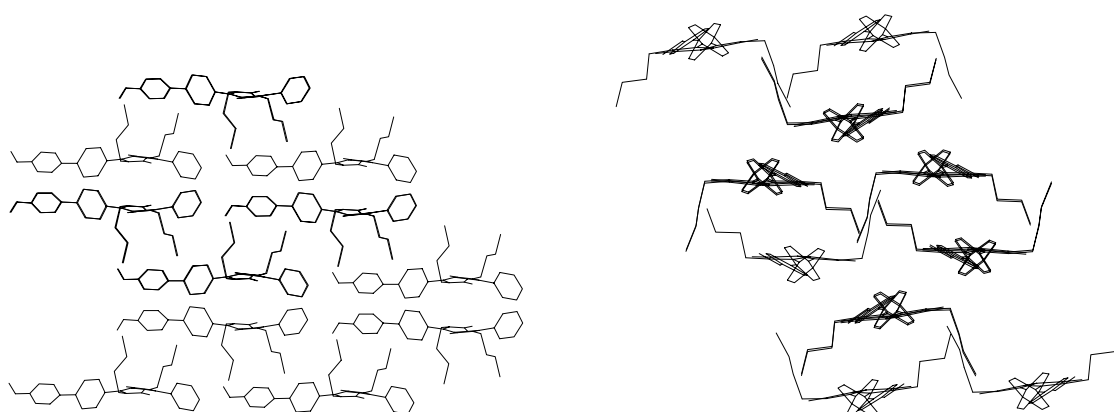


Abb. 28 Die Packung von **38** im Kristall

Links (Blickrichtung entlang der Pyrrolopyrrol-Chromophore): Die Moleküle bilden Doppelschichten und richten sich alle in die gleiche Richtung aus (Kopf-Schwanz-Anordnung) (vgl. 376). Rechts (Blickrichtung quer zu den Pyrrolopyrrol-Chromophoren): Die Doppelschichten sind nicht parallel, sondern leicht gekippt zueinander angeordnet.

Dabei sind alle Moleküle in die selbe Richtung ausgerichtet (Kopf-Schwanz-Anordnung). Die Doppelschichten sind mit 4.95 Å für  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu weit von einander entfernt. Innerhalb der Doppelschicht beträgt der Abstand aber nur 3.32 Å.

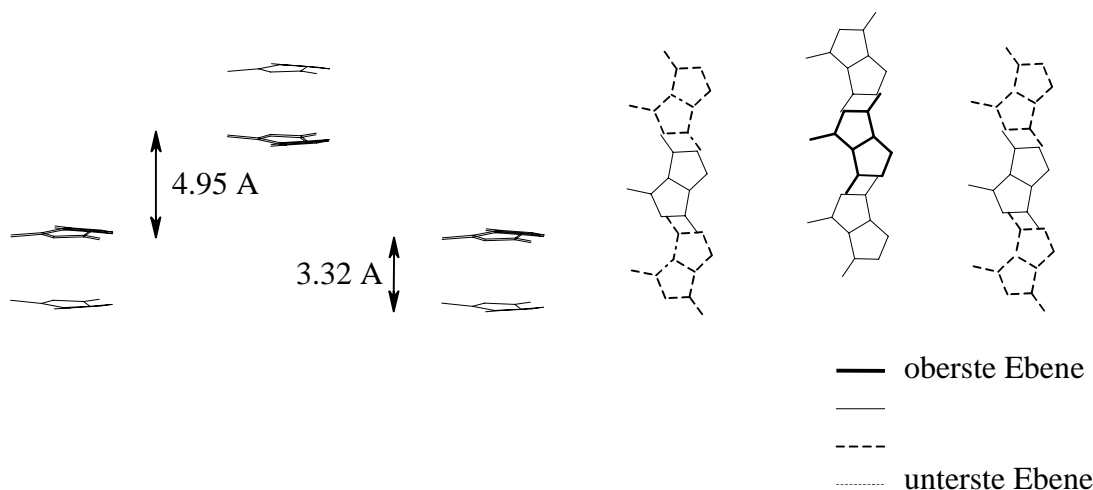


Abb. 29 Links: Die Abstände zwischen den Schichten im Kristall von **38**. Rechts: Blick senkrecht auf die Pyrrolopyrrol-Ebenen; derselbe Bildausschnitt wie links, 90° um die X-Achse gedreht. Die Moleküle einer Doppelschicht sind versetzt angeordnet. Die N-Atome der einen Schicht liegen genau über den Carbonyl-O-Atomen der anderen Schicht.

Ein Grund für die um 34 nm langwellig gegenüber der Fluoreszenz in Lösung verschobene Festkörperfluoreszenz von **38** liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Excitonenkopplung im Kristall.

Ein Exciton<sup>[78]</sup> ist ein im Kristall wanderndes Elektronen-Loch-Paar, das entsteht, wenn durch die elektronische Anregung ein Elektron in ein höher liegendes Orbital angehoben wird und ein „Loch“ zurücklässt. In molekularen Festkörpern springen Elektronen und Löcher gemeinsam von Molekül zu Molekül. Liegt so eine feste Elektron-Loch-Bindung vor, spricht man von Frenckel-Excitonen. Excitonen-Kopplung kann zur Verschiebung, Aufspaltung und Intensitätsänderung von Spektrallinien führen. Die bei **38** vorliegende langwellige Verschiebung kann man mit der Kopf-Schwanz-Anordnung der Moleküle in parallelen Schichten erklären. Damit ein Exciton wandert, muss es eine Art der Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Kristalls geben, durch die die Anregung im Kristall weitergeleitet wird. Bei der Excitonenkopplung bzw. -wanderung geschieht dies durch die Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolmomenten der elektronischen Anregung. Übergangsdipolmomente entstehen durch die Änderung der Elektronenverteilung während der Anregung (vor und nach dem Übergang sind sie nicht existent).<sup>[78]</sup> Diese Ladungsverschiebung wird dann von Molekül zu Molekül weitergegeben. Die Ausrichtung der Übergangsdipole zueinander ist für die Frequenz der Excitonenabsorption und –

fluoreszenz entscheidend. Da die Wellenlänge der anregenden Strahlung (UV/VIS 200–800 nm) groß ist im Vergleich zur Molekülgröße, bleibt die Strahlung über eine große Zahl von Molekülen kohärent. Daher können in diesem Bereich nur die Dipole angeregt werden, die in der richtigen (parallelen) Orientierung zum elektrischen Feld der Strahlung angeordnet sind. Erfolgt die Polarisierung des Übergangsdipolmoments in Richtung der Molekülkette (siehe Abb. 30 b) gelingt die Anregung leichter und die Excitonabsorption und –fluoreszenz wird längerwellig als bei einem isolierten Molekül erfolgen. Die Polarisierung quer zur Molekülkette ist energetisch ungünstiger.

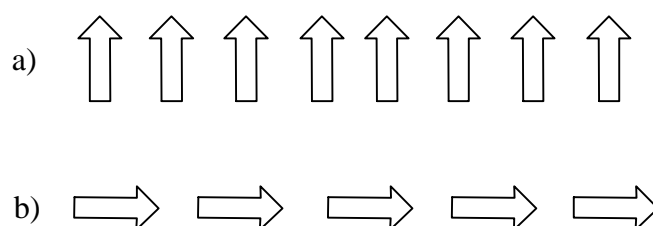


Abb. 30 Die parallele Anordnung (a) der Übergangsdipole ist energetisch ungünstig. Die Kopf-Schwanz-Anordnung der Dipole (b) dagegen verschiebt die Excitonabsorption und –emission langwellig.

Durch die Kopf-Schwanz-Anordnung der Moleküle im Kristall von **38** und die Anordnung in Doppelschichten, zwischen denen es aufgrund des relativ großen Abstands von  $4.95 \text{ \AA}$  sowie der versetzten Lage der Moleküle nur noch zu schwachen Wechselwirkungen kommen kann, ist auch eine Kopf-Schwanz-Anordnung der Übergangsdipolmomente in Molekülketten möglich. Die PPP-SCF-Rechnungen zeigen, dass die Übergangsdipole von **38** und **41** in der Molekülebene orientiert sind.

Geht man davon aus, dass der kurzwellige Peak im Festkörperfluoreszenzspektrum von **41** durch Gitterdefekte zwar begünstigt wird, aber auch bei vollständig geordneten Kristallen ohne Defektstellen auftritt, kann man die Theorie der Excitonenkopplung auch zur Erklärung dieser Aufspaltung in zwei Peaks heranziehen.<sup>[78]</sup> Zur sog. Davydov-Aufspaltung in N Banden kommt es, wenn eine Elementarzelle N Moleküle beinhaltet. Die Elementarzelle von **41** beinhaltet 2 Moleküle in unterschiedlicher Ausrichtung (s. o.). In diesem Fall können sich die Übergangsdipole innerhalb einer Elementarzelle wie in a) oder b) in Abb. 31 zueinander anordnen.

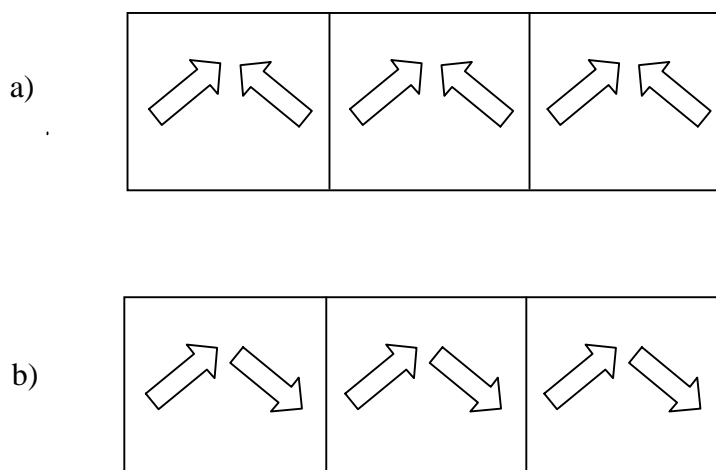


Abb. 31 Wenn die Übergangsdipolmomente der Moleküle einer Elementarzelle zwei Orientierungen zueinander einnehmen können, spaltet sich die Energie des Übergangs auf.

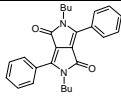
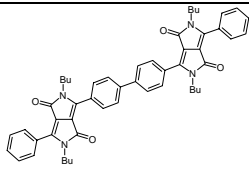
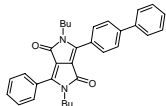
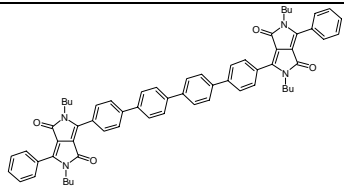
Das resultierende Dipolmoment im Fall a) ist in Querrichtung zur Molekülkette im Fall b) in Längsrichtung orientiert. Dadurch erfolgt eine Aufspaltung der Spektrallinie des isolierten Moleküls in eine kurz- (a) und in eine langwellig (b) verschobene Bande

Die dichromophore Verbindung **47**, bei der zwei Pyrrolopyrrol-Heterocyclen durch vier Phenylringe getrennt sind, zeigt das gleiche Absorptions- und Emissionsverhalten wie das entsprechende „halbierte“ Biphenyl substituierte Pyrrolopyrrol **32** (siehe Tab. 6). Die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sind nur geringfügig um 5 bzw. 6 nm bathochrom verschoben, obwohl das  $\pi$ -System doppelt so groß ist. Eine Erklärung dafür gibt die PPP/SCF-Rechnung. Sie liefert für die vier verknüpfenden Phenylringe im HOMO und im LUMO sehr kleine Orbitalkoeffizienten. Die Phenylringe sind am längstwelligen Übergang also gar nicht beteiligt, sondern wirken vielmehr als Isolatoren zwischen den Pyrrolopyrrol-Einheiten. Bedenkt man, dass die PPP/SCF-Rechnung Verdrillungswinkel nicht ausreichend berücksichtigt, ist die trennende Wirkung der Phenylringe in Wirklichkeit noch größer. Wie erwartet ist daher der Absorptionskoeffizient von **47** fast genau doppelt so groß wie der von **32** (39810 statt 20610).

Die aus zwei butylierten DPP-Einheiten aufgebaute Verbindung **45** dagegen zeigt im UV/VIS- und im Fluoreszenz-Spektrum deutliche Unterschiede zum entsprechenden „Monomer“ **25**, obwohl die PPP/SCF-Rechnung auch hier eine geringe Beteiligung der verbrückenden Phenylringe am längstwelligen Übergang zeigt. Das Absorptionsmaximum ist um 26 nm, das Emissionsmaximum um 45 nm bathochrom gegenüber **25** verschoben. Der Absorptionskoeffizient hat sich bei **45** nicht verdoppelt sondern verdreifacht. Diese Meßwerte weisen auf das Vorliegen einer Excitonenkopplung hin. Excitonenkopplung – normalerweise

ein Festkörpereffekt – kann sich dann auch bei Molekülen in Lösung bemerkbar machen, wenn zwei Chromophore in einem Molekül nahe beieinander fixiert sind. Allerdings müssen die Chromophore elektronisch entkoppelt sein.<sup>[79]</sup>

Tab. 6 Absorptions- und Emissionsdaten der Dichromophore **45** und **47** (gemessen in Chloroform)

| Nr.       | Struktur   | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | lg $\epsilon$<br>( $\epsilon$ ) | $\Delta\lambda$ <sup>d)</sup><br>[nm] | $\Phi$ <sup>e)</sup><br>[%] |
|-----------|--|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| <b>25</b> |   | 469                        | 525                        | 4.167<br>(14690)                | 56                                    | 95                          |
| <b>45</b> |   | 495                        | 570                        | 4.646<br>(44260)                | 75                                    | 34                          |
| <b>32</b> |   | 478                        | 541                        | 4.314<br>(20610)                | 63                                    | 86                          |
| <b>47</b> |  | 483                        | 547                        | 4.600<br>(39810)                | 64                                    | 86                          |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Festkörperfluoreszenz; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Mit dem neu hergestellten Thienyl substituierten DPP **42** und dem Pyrimidyl substituierten DPP **48**<sup>[80]</sup> liegen zwei Heteroatom substituierte Pyrrolopyrrole vor, an Hand derer der Einfluss der Verdrillung auf die Stokes-Verschiebung diskutiert werden kann. Da Pyrimidin wegen der Azasubstitution in 1,3-Stellung keine *ortho*-Wasserstoffatome besitzt, sollte der Verdrillungswinkel zwischen Phenyl- und Pyrimidinring geringer als zwischen Phenylringen sein. Die AM1-Rechnung von **48** liefert allerdings einen überraschend großen Verdrillungswinkel von 36° (statt 41° im Triphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **33**). Die ähnliche Geometrie von **48** und **33** ist ein Grund dafür, dass der Stokes-Shift diese Verbindungen ähnlich groß ist (67 nm bei **48**; 74 nm bei **33**)

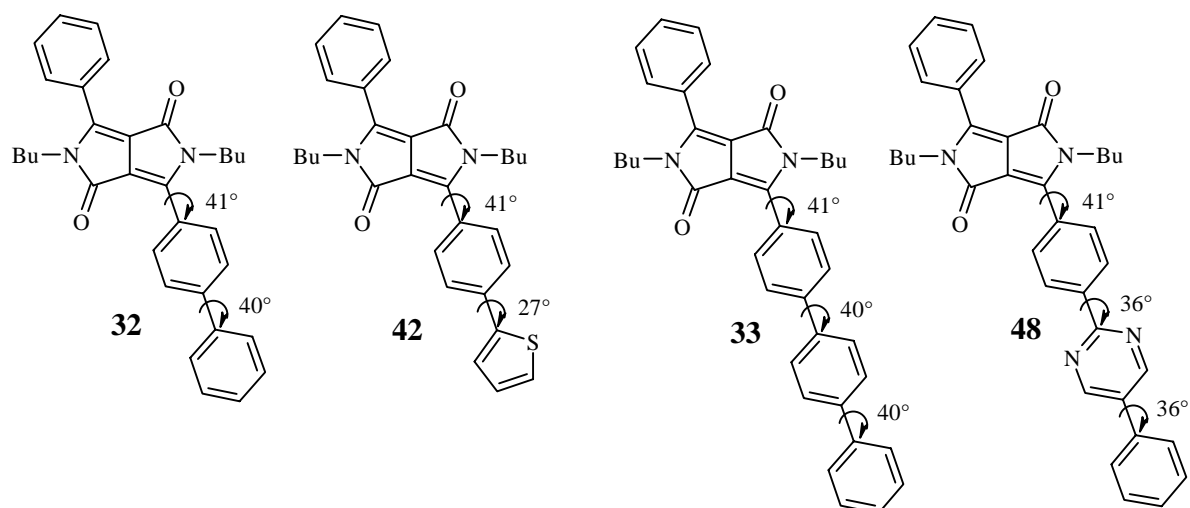


Abb. 32 Verdrillungswinkel nach AM1-Rechnung

Ein Thienyl-Substituent sollte eine deutlich geringere Verdrillung zeigen, da das einzige *ortho*-Wasserstoffatom des Fünfring-Heterocyclus in einem günstigeren Winkel als bei einem Sechsring angeordnet ist. Laut AM1-Rechnung ist der Thiophen-Ring in **42** um  $27^\circ$  gegenüber dem Phenylring verdrillt. Daraus resultiert ein 15% kleinerer Stokes-Shift als bei **32**.

Tab. 7 Der Einfluss von Heteroaromaten statt Phenylsubstituenten auf Absorptions- und Fluoreszenzdaten von DPP-Farbstoffen (gemessen in Chloroform)

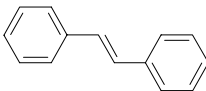
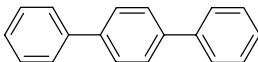
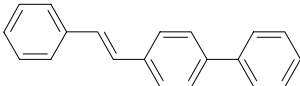
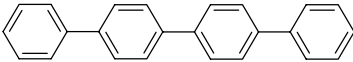
| Nr.       | Struktur | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | Flu.(FK) <sup>c)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda$ <sup>d)</sup><br>[nm] | $\Phi$ <sup>e)</sup><br>[%] |
|-----------|----------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| <b>33</b> |          | 480                        | 554                        | 569                            | 74                                    | 81                          |
| <b>48</b> |          | 483                        | 550                        | 679                            | 67                                    | ---                         |
| <b>32</b> |          | 478                        | 541                        | 568                            | 63                                    | 86                          |
| <b>42</b> |          | 484                        | 546                        | 582                            | 53                                    | 76                          |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Festkörperfluoreszenz; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

## 1.6 Alkenyl substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione

Der Beitrag von Phenyl- und Vinylgruppen zum  $\pi$ -System eines Moleküls ist ungefähr gleich groß.<sup>[70]</sup> So fluoreszieren Stilben **49** und *p*-Terphenyl **50**, sowie 1-Phenyl-2-(4-biphenyl)ethen **51** und *p*-Quaterphenyl **51** in einem ähnlichen Frequenzbereich (siehe Tab. 8) und auch die Spektrenform ist identisch. Allerdings ist der Stokes-Shift der Oligophenylene größer, da sie kürzerwellig absorbieren, als die entsprechenden Stilbenderivate.

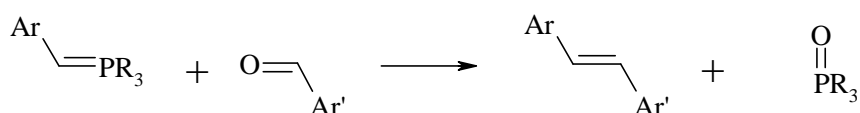
Tab. 8 Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **49** – **52**<sup>[75]</sup> (gemessen in Cyclohexan)

| Nr.       | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda$ <sup>c)</sup><br>[nm] |
|-----------|---|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| <b>49</b> |    | 295                        | 345                        | 50                                    |
| <b>50</b> |   | 278                        | 345                        | 67                                    |
| <b>51</b> |  | 323                        | 376                        | 53                                    |
| <b>52</b> |  | 294                        | 369                        | 75                                    |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Stokes-Shift

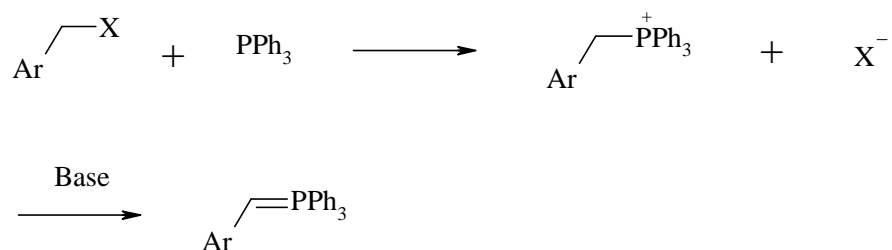
Die Stilbene sind keine starren Moleküle. Sie können – wie die Oligophenylene – verdreht werden. Daher war die Synthese von Phenylvinyl substituierten DPP-Derivaten als Vergleichsverbindungen zum Triphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **33** von besonderem Interesse, um den Einfluss einer Vinyl- anstelle eine Phenylgruppe auf die spektroskopischen Eigenschaften von DPP-Farbstoffen untersuchen zu können.

Ein Verfahren zur Synthese von gemischten 1,2-Diarylethenen in Gegenwart von Amidgruppen ist die Wittigreaktion, bei der Phosphonium-Ylide mit Arylaldehyden umgesetzt werden.<sup>[81]</sup>

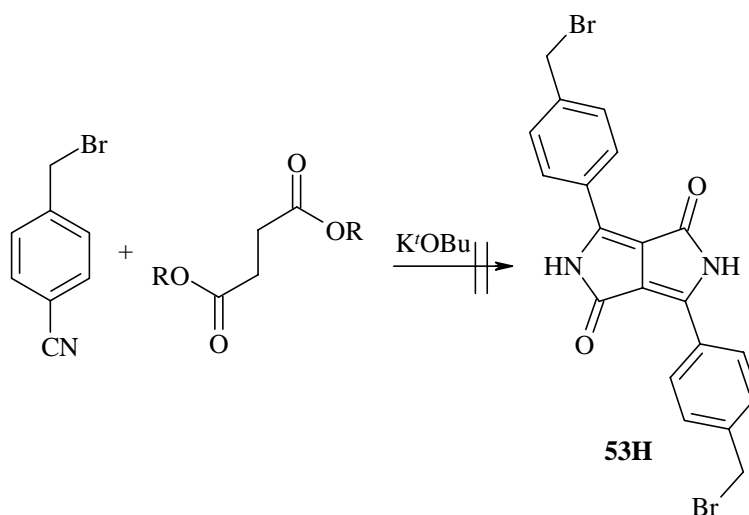




Phosphonium-Ylide werden üblicherweise aus Alkylhalogeniden durch die Umsetzung mit Triphenylphosphin hergestellt. Dabei entstehen lagerfähige kristalline Phosphonium-Salze, aus denen durch Umsetzung mit Base in situ die Ylide freigesetzt werden können.



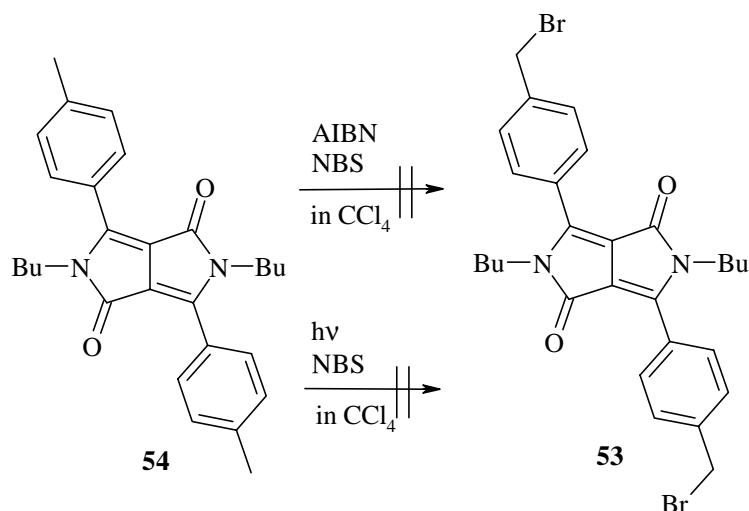
Da der entsprechende Pyrrolopyrrolaldehyd nicht zur Verfügung steht, wurde versucht das 4-Brommethylphenyl substituierte Pyrrolopyrrol (**53H**) herzustellen. Dazu wurde 4-Brommethylbenzonnitril in der Pyrrolopyrrol-Synthese nach Iqbal und Cassar eingesetzt.



Normalerweise zeigt sich bei dieser Reaktion sofort nach der Zugabe der ersten Tropfen Diethylsuccinat zum Reaktionsgemisch aus Nitril, Base und Lösungsmittel die typische rote Farbe der Pyrrolopyrrol-1,4-dione, unabhängig davon, ob sich das Nitril gelöst hat oder nicht. 4-Brommethylbenzonnitril reagiert aber schon vor der Zugabe des Diethylsuccinat. Zuerst löst sich das Nitril im vorgelegten Gemisch aus *t*-Amylalkohol und Kalium-*t*-butylalkoholat. Nach einigen Sekunden fällt ein beiger Niederschlag aus. Jetzt zugegebenes Diethylsuccinat führt zu keiner Rotfärbung. Wahrscheinlich ist die Methylenfunktion des 4-Brommethylbenzonnitril acid genug, um deprotoniert zu werden. Das so entstandene Anion kann dann durch Reaktion mit der Nitrilgruppe eine Polymerisation bewirken, deren Endprodukt als beiger Niederschlag ausfällt.

Die Methylgruppe des 4-Methylbenzonnitril ist unter diesen Bedingungen stabil. Daher wurde nach bekannten Vorschriften das Tolylyl substituierte Pyrrolopyrrol **54** hergestellt, um die Bromatome nach dem Aufbau des Pyrrolopyrrol-Systems einzuführen. Dazu wurde **54** in

Tetrachlorkohlenstoff mit *N*-Bromsuccinimid umgesetzt.<sup>[128]</sup> Allerdings konnte die Reaktion weder durch den Radikalstarter AIBN, noch durch Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe in Gang gebracht werden.



Im ersten Fall kann auch nach 12 Stunden Reaktionszeit nur das Edukt isoliert werden. Im zweiten Fall wird **54** zu einem braunen Öl zersetzt. Die DC-Kontrolle des Reaktionsverlaufs zeigt zwar, dass für kurze Zeit geringe Mengen eines gelb fluoreszierenden Produkts entsteht. Bevor nennenswerte Mengen an Edukt umgesetzt sind, beginnt aber die Zersetzung.

Die Heck-Reaktion<sup>[82]</sup> stellt hier eine interessante Alternative dar, da sie die Verknüpfung von Alkenen mit mindestens einem olefinischen Proton mit Aryl-, Alkenyl- und Alkylhalogeniden erlaubt und eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zeigt. Gegenüber der Suzuki-Reaktion besitzt sie den Vorteil, als Reaktionspartner der Halogenide keine metallorganischen Verbindungen (wie Boronsäuren) zu benötigen. Problematisch ist jedoch hier wie dort die Notwendigkeit in stöchiometrischen Mengen Basen zu zugeben, da der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus dadurch bei längerer Reaktionszeit zerstört werden kann. Wie der Katalysezyklus zeigt (siehe Abb. 33), benötigt die Heck-Reaktion Basen zur Regeneration des Katalysators.

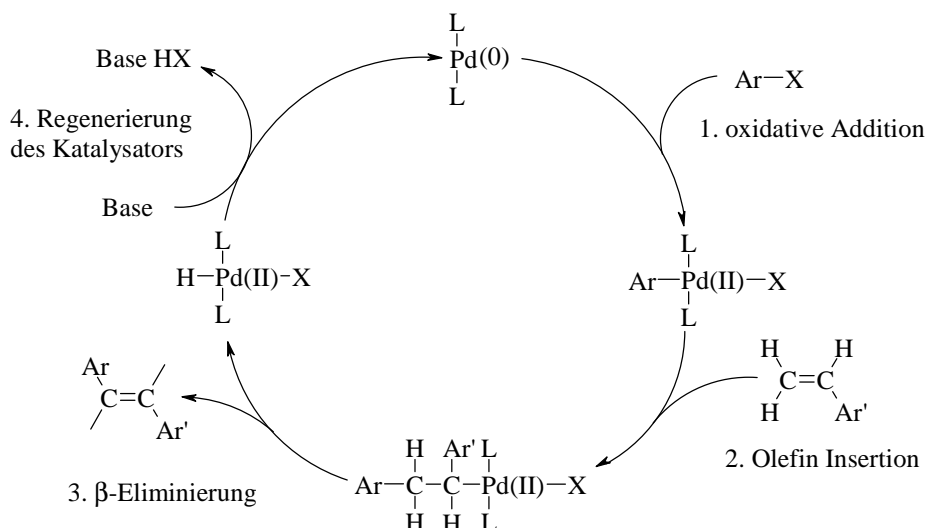
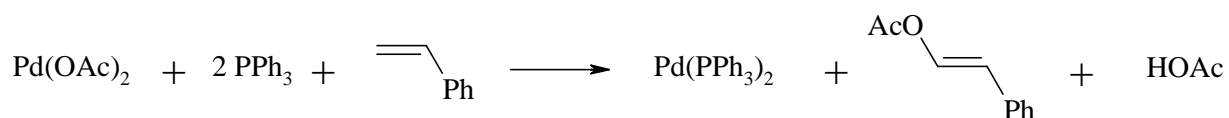
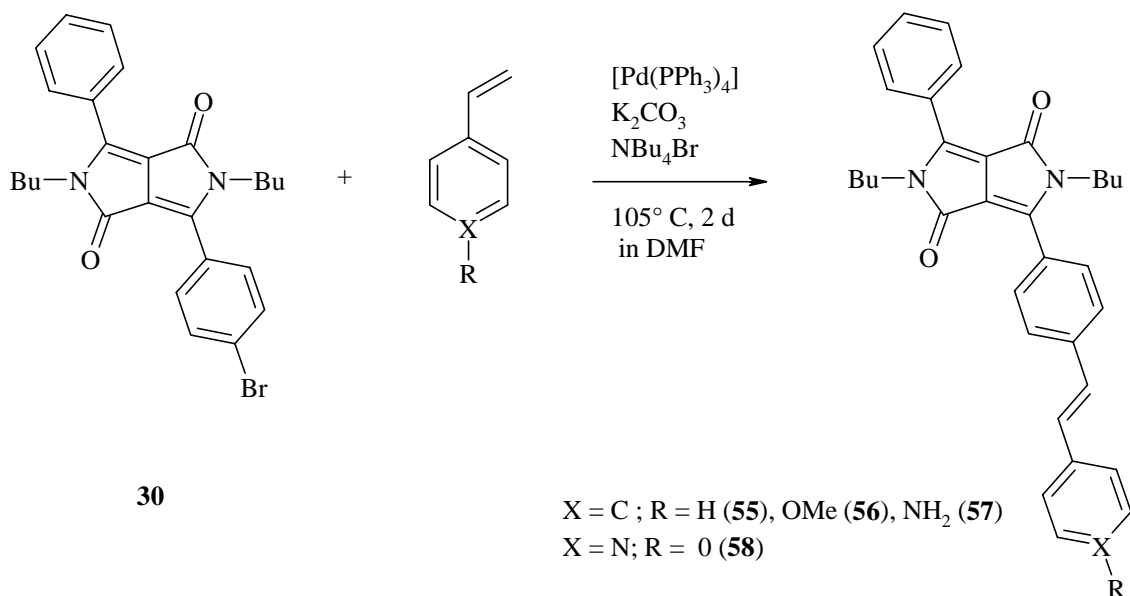


Abb. 33 Katalysezyklus der Heck-Reaktion

Es ist daher nicht überraschend, dass das Brom substituierte Pyrrolopyrrol **30** unter den typischen Heck-Bedingungen – Palladium(II)acetat (1 mol%), Triphenylphosphin (2 mol%), Triethylamin (stöchiometrisch), DMF als Lösungsmittel – nicht mit Styrol reagiert, sondern zerstört wird. Verwendet man als Base statt Triethylamin Kaliumcarbonat, das in DMF ungelöst bleibt, kann das Stilben substituierte Pyrrolopyrrol **55** in sehr geringer Ausbeute (5%) nachgewiesen werden. Vor allen Dingen wird das Edukt unter diesen Bedingungen nicht mehr zersetzt. Durch eine optimierte Katalysatormischung kann die Ausbeute deutlich erhöht werden. Als Palladium(0)-Quelle wird üblicherweise Palladium(II)acetat eingesetzt, das vermutlich unter Oxidation eines kleinen Teils des Olefins reduziert wird.<sup>[82]</sup>



Verwendet man statt dessen 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, das nicht mehr reduziert werden muss, sowie eine stöchiometrische Menge Tetrabutylammoniumbromid kann **55** in einer Ausbeute von 64% hergestellt werden. Tetrabutylammoniumbromid dient hier nicht als Phasentransferkatalysator, sondern als Bromidquelle. Halogenid-Ionen können koordinativ ungesättigte, niedervalente Palladiumspezies stabilisieren.<sup>[83]</sup>



Um eine hohe Ausbeute zu erzielen, muss außerdem destilliertes und getrocknetes DMF verwendet werden, da dieses Lösungsmittel meist mit Dimethylamin und Wasser verunreinigt ist.

Während die Reaktionen mit 4-Methoxystyrol und mit 4-Aminostyrol ebenfalls in guten Ausbeuten ablaufen, gelingt die Reaktion mit 4-Vinylpyridin selbst mit dem optimierten Katalysatorgemisch nur in minimalen Ausbeuten (<5%). Ein Grund dafür ist, dass elektronenarme Olefine zwar die Regioselektivität erhöhen, in der Reaktivität aber benachteiligt sind.<sup>[84]</sup> Der Nachteil der mangelnden Regioselektivität elektronenreicher Olefine mit konkurrierenden Wasserstoffatomen machte sich bei den Reaktionen mit 4-Methoxystyrol und mit 4-Aminostyrol nicht bemerkbar. In keinem Fall wurden Produktgemische beobachtet. Die Addition des Bromids **30** erfolgte immer am sterisch weniger gehinderten Olefin-Kohlenstoffatom.

Durch die freie Aminfunktion ist Verbindung **57** grundsätzlich als Fluoreszenzmarker für Immunoassays geeignet.

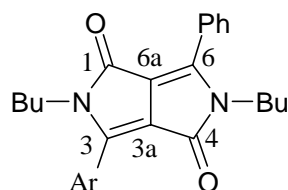
## 1.6.1 Spektroskopische Daten der Verbindungen 55-57

### 1.6.1.1 NMR-Spektren

Die NMR-Daten des Aminophenyl substituierten Alkenderivats **57** belegen, dass durch den starken Elektronendonator  $NH_2$  die Elektronendichte – erkennbar an der starken Abschirmung – im ganzen Molekül erhöht wird (siehe Tab. 9). So sind die Signale der olefinischen Protonen um ca. 0.5 ppm Hochfeld verschoben gegenüber dem unsubstituierten Alken **55**. Die erhöhte Abschirmung wirkt bis in den Pyrrolopyrrol-Heterocyclus hinein, obwohl der Donor am anderen Ende des Moleküls sitzt. Das Signal des Kohlenstoffs C3 ist um 2.0 ppm hochfeld

verschoben. Die Methoxygruppe in **56** wirkt nur als schwacher Donor, was sich an den gering Hochfeld verschobenen NMR-Signalen zeigt.

Tab. 9 NMR-Daten der Alkenyl substituierten Verbindungen **55–57**



|           | <sup>13</sup> C | C3    | C3a   | C4    | <sup>1</sup> H | olefinische Protonen |
|-----------|-----------------|-------|-------|-------|----------------|----------------------|
| <b>55</b> |                 | 148.2 | 109.8 | 162.7 |                | 7.14 + 7.23          |
| <b>56</b> |                 | 148.0 | 109.7 | 162.6 |                | 7.01 + 7.19          |
| <b>57</b> |                 | 146.2 | 108.3 | 162.6 |                | 6.66 + 6.71          |

Alle hergestellten Alkenderivate weisen eine *trans*-Konfiguration der Doppelbindung auf. Exemplarisch ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **56** abgebildet, das die große Kopplungskonstante ( $J = 16$  Hz) der Signale der olefinischen Protonen zeigt (siehe Abb. 34).

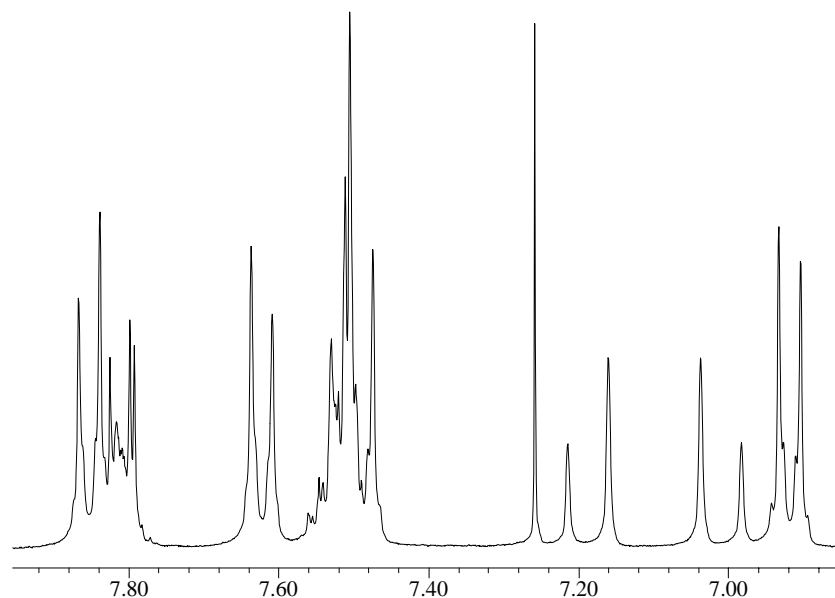


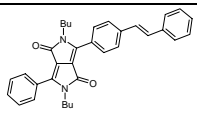
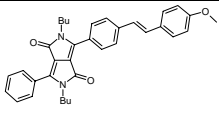
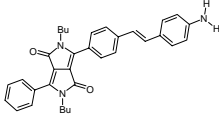
Abb. 34 <sup>1</sup>H NMR Spektrum (aromatischer Bereich) der Verbindung **56** in CDCl<sub>3</sub>. Die olefinischen Protonen führen zu den Dubletts bei 7.0 ppm und 7.2 ppm. Die Größe der Kopplungskonstante ( $J = 16$  Hz) signalisiert die *trans*-Konfiguration der Doppelbindung.

### 1.6.1.2 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren

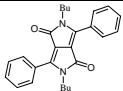
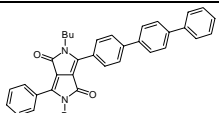
Der Beitrag der Vinylgruppe zum  $\pi$ -System von **55** ist größer als der Beitrag der Phenylgruppe im Triphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **33** (siehe Tab. 10). Sowohl die

Absorptions- als auch die Fluoreszenzwellenlänge sind bei **55** um 7 nm längerwellig. Der Stokes-Shift erreicht daher ebenfalls 74 nm. Daraus kann man folgern, dass durch die Phenylvinylgruppe im angeregten Zustand ein ähnlicher großer Modifikationsschritt im angeregten Zustand – der für den großen Stokes-Shift verantwortlich ist – möglich ist wie bei Verbindung **33**.

Tab. 10 Die UV/VIS- und Fluoreszenz-Daten der Verbindungen **55-57** (gemessen in Chloroform)

| Nr.       | Struktur   | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | $\epsilon^c)$ | $\Delta\lambda^d)$<br>[nm] | $\Phi^e)$<br>[%] |
|-----------|--|----------------------------|----------------------------|---------------|----------------------------|------------------|
| <b>55</b> |   | 487                        | 561                        | 25290         | 74                         | 49               |
| <b>56</b> |   | 490                        | 565                        | 28250         | 75                         | 47               |
| <b>57</b> |  | 502                        | 567                        | 31480         | 65                         | 78               |

zum Vergleich:

|           |   |     |     |       |    |    |
|-----------|---|-----|-----|-------|----|----|
| <b>25</b> |  | 469 | 525 | 14690 | 56 | 93 |
| <b>33</b> |  | 480 | 554 | 29380 | 74 | 81 |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Absorptionskoeffizient; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Die als schwacher Elektronendonator wirkende Methoxygruppe bewirkt bei **56** nur eine geringfügige weitere bathochrome Verschiebung von 3 bzw. 4 nm (Absorption bzw. Fluoreszenz). Der Absorptionskoeffizient nimmt mit wachsender Elektronendonorstärke zu. Durch den schwachen Donor –OMe steigt  $\epsilon$  um 12% gegenüber dem unsubstituierten Alken **55** auf 28250, während der starke Donor –NH<sub>2</sub> eine Erhöhung um 25% auf 31480 bewirkt. **55** und **56** gemeinsam ist die deutlich schlechtere Fluoreszenzquantenausbeute von 49% bzw. 47% im Vergleich zu 81% bei **33**. Offensichtlich macht sich hier die höhere Flexibilität der Vinylgruppe bemerkbar. Stilben hat sogar nur eine Fluoreszenzquantenausbeute von 10%.<sup>[70]</sup>

Die Eigenschaften des Amin substituierten Alkens **57** unterscheiden sich deutlich von den anderen vorgestellten Alkenen. Während die um 15 nm langwellig gegenüber **55** verschobene Absorption von **57** noch durch den starken Donoreffekt erklärt werden kann, überrascht die nur um 6 nm geänderte Fluoreszenzwellenlänge und der daraus resultierende kleinere Stokes-Shift. Auch die mit 78% deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute weist auf einen veränderten Absorptions/Emissionszyklus hin.

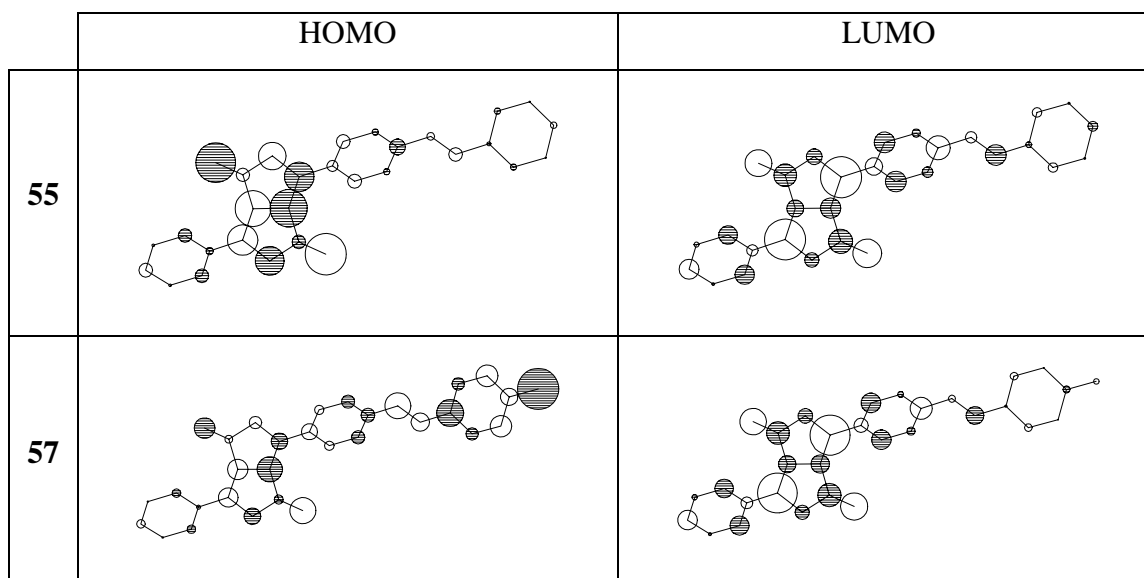


Abb. 35 HOMO und LUMO von **55** und **57**

Vergleich man die am längstwelligen Übergang beteiligten Orbitale von **55** und **57**, erkennt man den unterschiedlichen Beitrag der Phenylvinylgruppe (siehe Abb. 35). Am HOMO und LUMO von **55** hat diese Gruppe nur einen geringen Anteil, was durch die kleinen Orbitalkoeffizienten signalisiert wird. Die Anregung ist hier hauptsächlich mit einer Verschiebung von Elektronendichte innerhalb des Pyrrolopyrrolchromophors verknüpft. Bei **57** dagegen ist im HOMO viel Elektronendichte in der Aminophenylgruppe und in der Doppelbindung konzentriert. Die Anregung führt zu einer so großen Verschiebung von Elektronendichte in den Chromophor, dass in der graphischen Darstellung die Orbitalkoeffizienten der Atome des Aminophenylrings fast nicht mehr sichtbar sind. Die unterschiedliche Elektronenverteilung der HOMOs von **55** und **57** zeigt sich auch beim Vergleich der Orbitalkoeffizienten der Atome des Pyrrolopyrrol-Heterocyclus, die bei **55** größer als bei **57** sind.

## 1.7 Alkinyl substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione

Fluoreszenzfarbstoffe mit Alkingruppen werden als optische Aufheller, Scintillator- und Laserfarbstoffe verwendet.<sup>[70]</sup> Über Alkinbrücken können Moleküle verknüpft werden, ohne dass es aufgrund von sterischen Wechselwirkungen zu einer Verdrillung kommt, die die Konjugation beeinträchtigt. Ein Vergleich der AM1-optimierten Strukturen des Alkens **55** und des Phenylalkinyl substituierten DPP-Derivats **59** zeigt die fast planare Anordnung (Verdrillungswinkel  $2.5^\circ$ ) der Alkin verknüpften Phenylringe, während die Alken verknüpften Phenylringe bei **55** einen Winkel von  $45^\circ$  zueinander einnehmen (siehe Abb. 36).

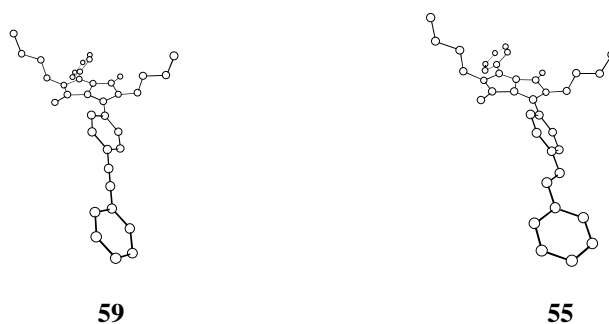
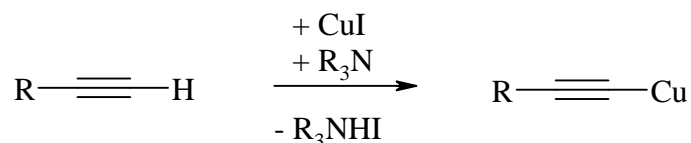


Abb. 36 Die AM1-optimierten Strukturen des Alkins **59** und des Alkens **55**

### 1.7.1 Synthese

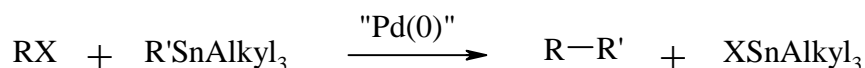
Alle Versuche, die Brom substituierten Pyrrolopyrrole **30** und **31** mit Alkinen unter Sonogashira-Bedingungen<sup>[85]</sup> zu kuppeln, schlugen fehl. Problematisch bei dieser Palladium-katalysierten Reaktion zwischen  $sp^2$ -Kohlenstoffhalogeniden und Alkinen sind die verwendeten Basen, die zusammen mit katalytischen Mengen Kupfer(I)iodid benötigt werden, um die Alkine in situ in reaktivere Kupferacetylide zu überführen.<sup>[86]</sup>



Durch die üblicherweise verwendeten Aminbasen wie Piperidin oder Triethylamin wird der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus zersetzt. Am schnellsten läuft dieser Prozess in Piperidin bei einer für Sonogashira-Bedingungen üblichen Temperatur von  $105^\circ\text{C}$  ab. In Triethylamin als Lösungsmittel ist die Zersetzung bei  $50^\circ\text{C}$  zwar verlangsamt, die eigentliche Kupplungsreaktion aber auch.

Als Alternative bot sich die Stille-Kupplung an, bei der es sich um eine ebenfalls Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsmethode zwischen Organozinnverbindungen mit Kohlenstoffhalogeniden oder -triflaten handelt.<sup>[66]</sup>





Als Kohlenstoffelektrophile können dabei Alkyl-, Acyl-, Alkenyl- oder – wie hier – Arylhalogenide verwendet werden. Als Rest R' der Organozinn-Verbindung kommen Aryl, Alkenyl, Allyl, Benzyl oder das hier verwendete Alkynyl in Frage. Neben den üblichen Vorteilen der Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsmethoden wie milde Reaktionsbedingungen und Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen zeichnet sich die Stille-Kupplung darüber hinaus dadurch aus, dass keine Basen zur Regeneration des Katalysators oder zur Aktivierung der Edukte benötigt werden (siehe Abb. 37).

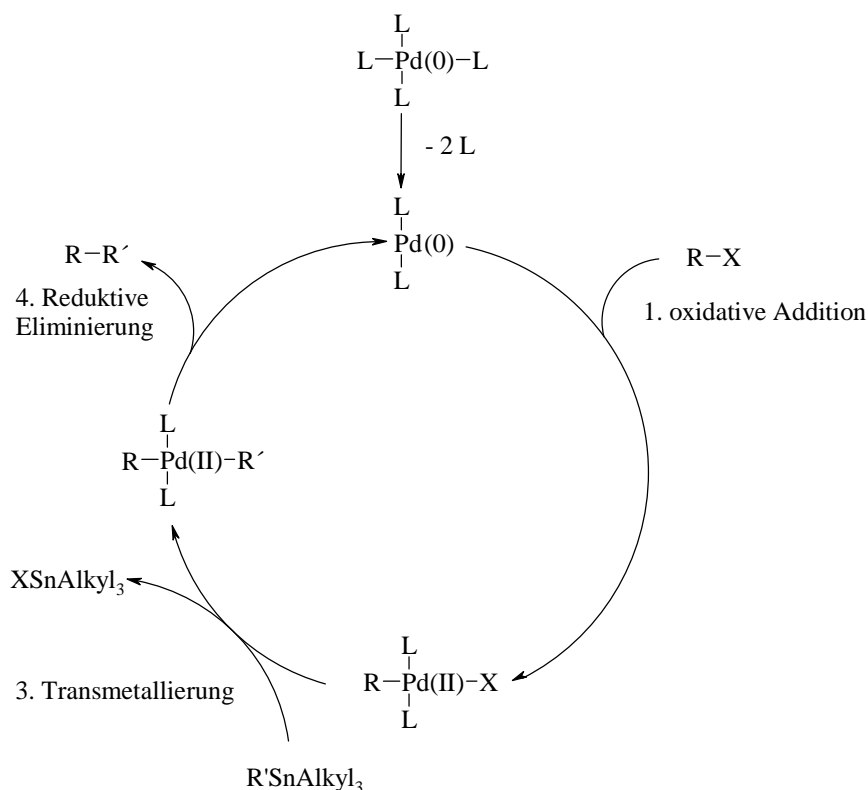
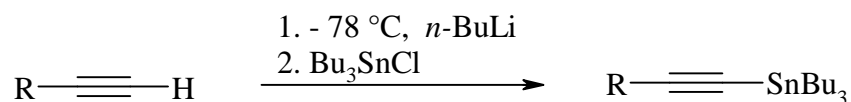


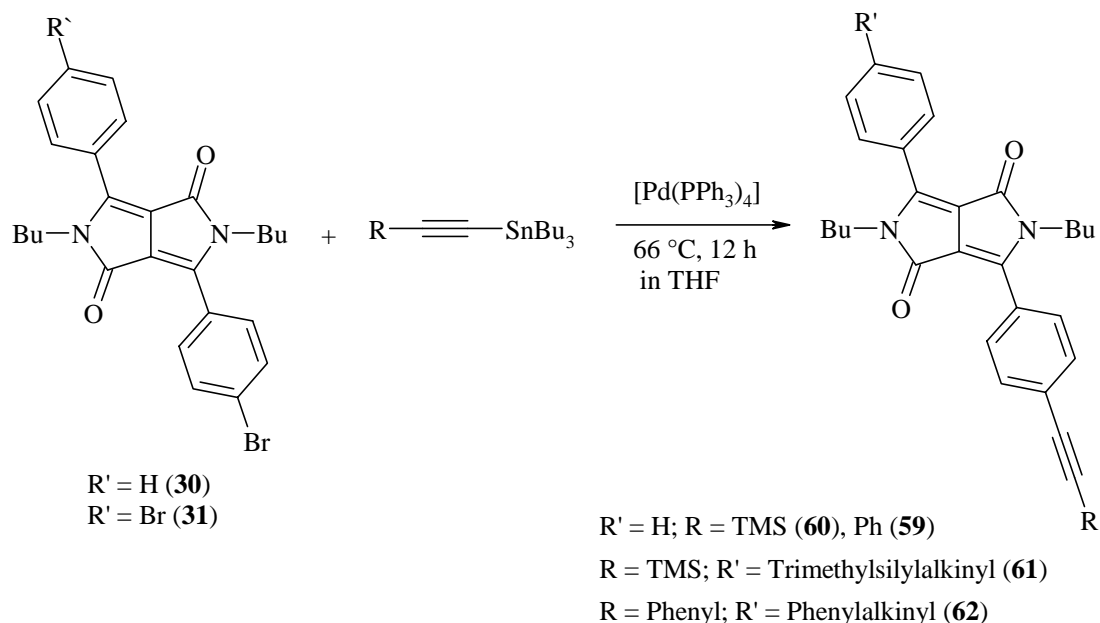
Abb. 37 Katalysezyklus der Stille-Kupplung

Ein Nachteil ist allerdings die hohe Toxizität organischer Zinnverbindungen. Die Herstellung der Alkynyl(trialkyl)stannane gelingt einfach durch Deprotonierung der Alkine mit *n*-BuLi bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendes Abfangen des Anions mit Trialkylzinnchlorid.<sup>[87]</sup>



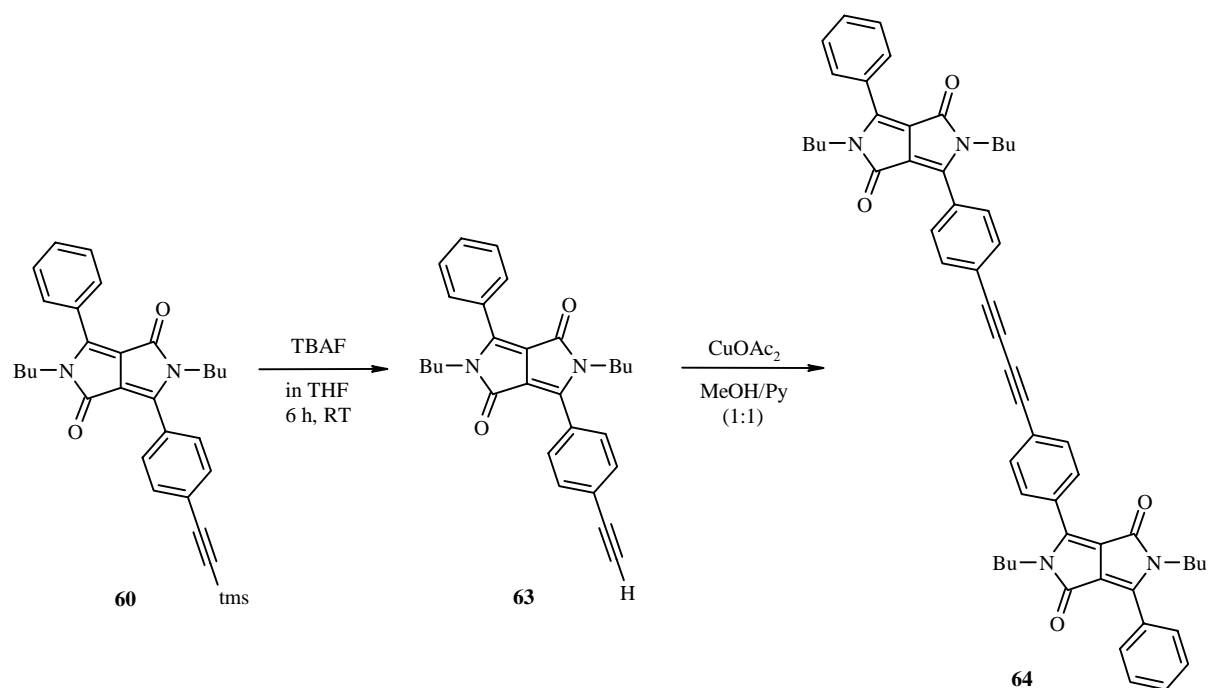
Da viele Alkynyl(trialkyl)stannane flüssig sind, ist eine einfache Reinigung durch Destillation möglich. Die so hergestellten Zinnverbindungen Tributyl(phenylethynyl)stannan und Tributyl(trimethylsilylethynyl)stannan können in trockenem und entgastem THF in Ausbeuten von bis zu 85% mit den Brom substituierte Pyrrolopyrrolen **30** und **31** umgesetzt werden. Als Katalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium verwendet. Vor der abschließenden

Reinigung durch Säulenchromatographie oder Umkristallisieren, muss das entstandene Tributylzinnchlorid vom Rohprodukt im Vakuum abdestilliert werden.

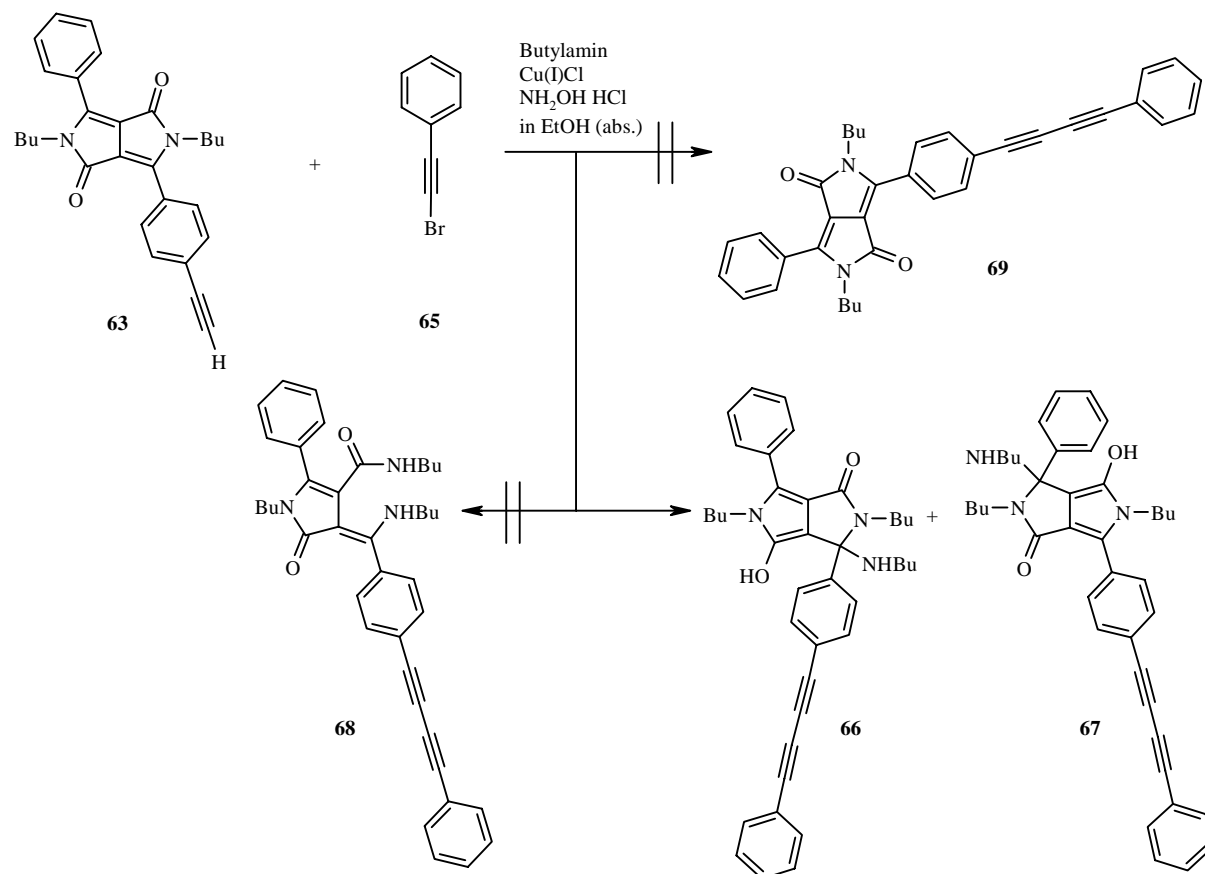


Die überraschenden spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **45**, die aus zwei Pyrrolopyrrol-Einheiten aufgebaut ist, welche durch zwei Phenylringe verbunden sind, ließ die Synthese weiterer Dichromophore, die durch ein oder zwei Alkinbrücken verknüpft sind, interessant erscheinen. Die Synthese von „Dimeren“ wurde auch in Hinblick auf eine geringere Neigung zu spontaner Kristallisation durchgeführt, da bestimmte Imidazol-Dimere schlechter kristallisieren als die entsprechenden Monomere.<sup>[15]</sup> Eine geringe Kristallisationsneigung ist für Emitterfarbstoffe in OLEDs eine wichtige Eigenschaft.

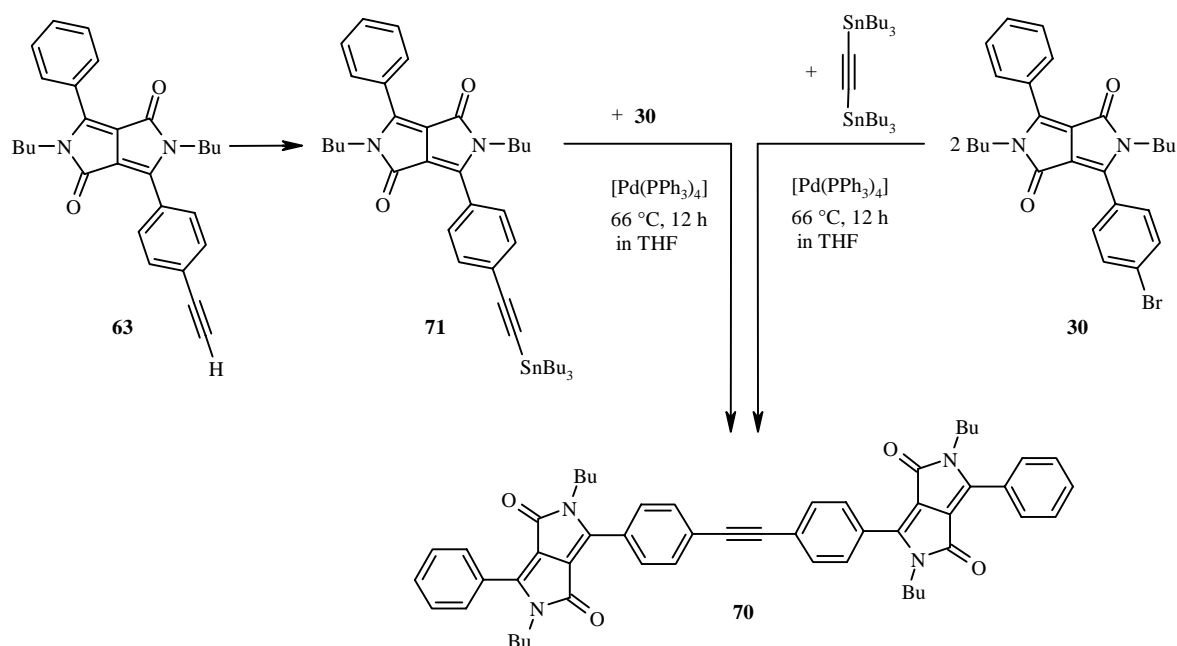
Um die Trimethylsilyl substituierten Alkine **60** und **61** für weitere Reaktionen einsetzen zu können, muss die TMS-Gruppe abgespalten werden. Dies gelingt durch einstündiges Rühren in THF mit einem geringen Überschuss (1.1 Äquivalente) einer zwei molaren wässrigen Natriumhydroxid-Lösung in einer Ausbeute von 87%. Die Ausbeute kann geringfügig (auf 91%) gesteigert werden, wenn statt Natriumhydroxid Tetrabutylammoniumfluorid verwendet wird. Allerdings ist dann eine längere Reaktionszeit von 6 h nötig. Die Tatsache, dass zur Abspaltung auch Natriumhydroxid verwendet werden kann, zeigt, dass der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus nur durch einen Basenüberschuss in Verbindung mit hoher Temperatur und langen Reaktionszeiten zerstört wird. Das so hergestellte freie Alkin **63** kann jetzt durch die Eglinton-Reaktion in die dichromophore Verbindung **64** überführt werden. Dazu wird **63** in einem Pyridin/Methanol-Gemisch mit Kupferacetat oxidativ dimerisiert.<sup>[88]</sup>



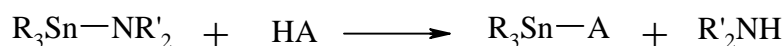
Die Synthese unsymmetrischer Dialkinverbindungen ist durch die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion möglich, bei der Brom-Alkin-Verbindungen mit Alkinen in Gegenwart von Hydroxylamin reaktiv gekuppelt werden.<sup>[89]</sup> Allerdings muss auch bei dieser Reaktion das Alkin in situ mit Kupfer(I)chlorid und einer Aminbase in das Cuprat überführt werden. Bei der Umsetzung von **63** mit 1-Brom-2-phenylalkin **65** erhält man dann auch nicht das gewünschte Additionsprodukt, sondern ein nicht fluoreszierendes gelbes Öl, das ein Gemisch aus zwei Fraktionen mit sehr ähnlichen Laufeigenschaften darstellt. Das MS-Spektrum ergibt eine Masse von 597 u. Das entspricht der Masse des gewünschten Produkts und einem Molekül Butylamin. Neben der gewünschten Alkinaddition findet also auch eine Reaktion mit Butylamin statt, bei der der Chromophor angegriffen wird. Die Tatsache, dass das Amin am Chromophor angreift, wird durch die deutlich geänderte Absorption (399 nm) und die fehlende Fluoreszenz belegt. Der Angriff desamins am Carbonyl-Kohlenstoff, der zu **68** führen würde, kann durch das IR-Spektrum, dem die Amid-I und -II-Banden der offenkettigen monosubstituierten Amide fehlen, ausgeschlossen werden. Als wahrscheinlichstes Reaktionsprodukt kann ein Gemisch aus **66** und **67**, entstanden durch den Angriff desamins an C3 oder C6, angenommen werden.



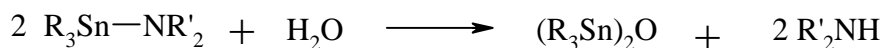
Zum Aufbau der Vergleichsverbindung **70**, bei der die Chromophore nur über eine Alkinbrücke verknüpft sind, bieten sich zwei Möglichkeiten an. Entweder wird das Acetylen **63** in das entsprechende Tributylstannan **71** überführt und dann unter Stille-Bedingungen mit dem Brom substituierten Pyrrolopyrrol **30** umgesetzt oder zwei Äquivalente **30** werden mit einem Äquivalent Bis(tributylstannyl)acetylen direkt zum Dichromophor **70** umgesetzt. Die oben vorgestellte Synthese von Alkinylstannanen kann hier nicht eingesetzt werden, da keine starken Basen zur Deprotonierung des Acetylens verwendet werden dürfen. Daher wurde der zweite Syntheseweg beschrrieben, durch den **70** in einer Ausbeute von 32% erhalten wird. Die im Vergleich zu den bereits vorgestellten Stille-Reaktionen relativ niedrige Ausbeute lässt sich teilweise dadurch erklären, dass Brom- und Zinnkomponente genau im Verhältnis zwei zu eins eingesetzt werden müssen. Daher ist es nicht möglich zur Ausbeutesteigerung die Zinnkomponente im Überschuss zu verwenden.



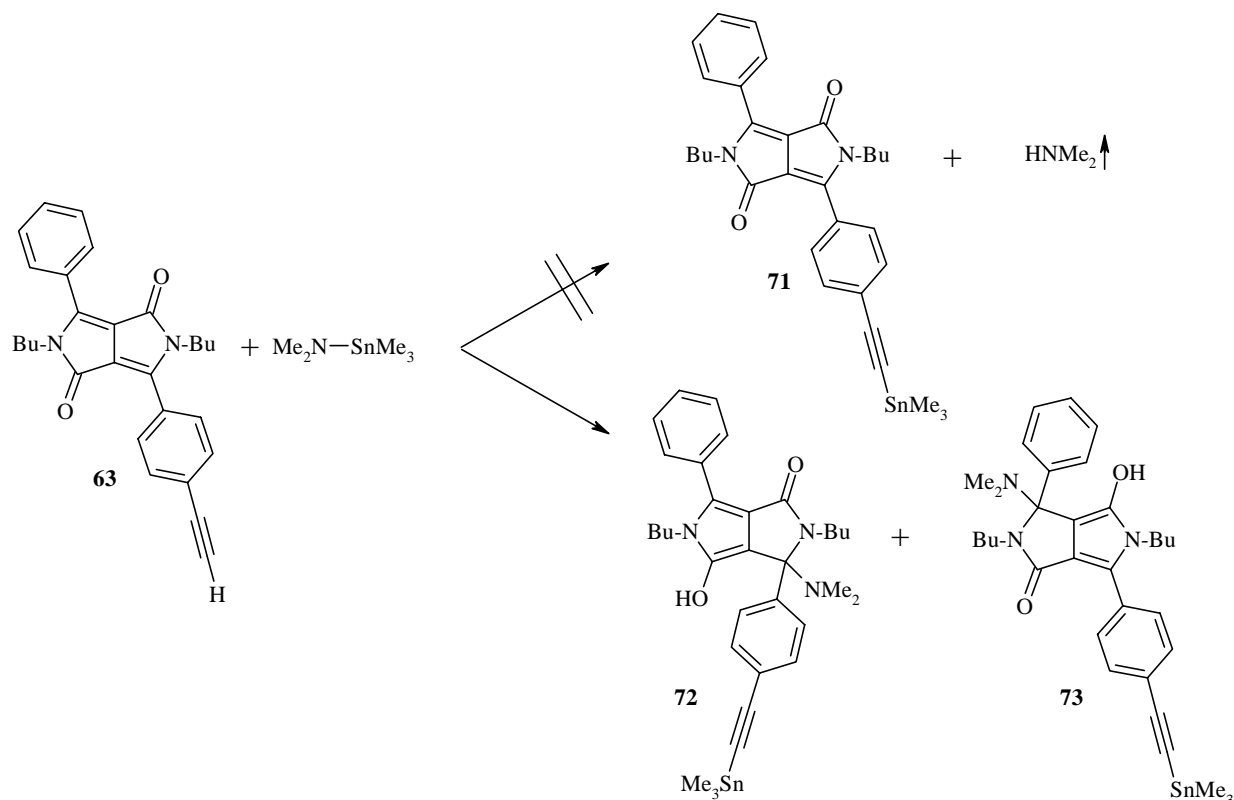
Da es Verbindung **71** erlauben würde, jede Bromalkenyl bzw. -arylverbindung über eine Alkinbrücke mit dem Pyrrolopyrrol-Chromophor zu verknüpfen, war ihre Synthese über die Herstellung von **70** hinaus von Interesse. Mit den Dialkylaminotrialkylstannanen wurde eine Verbindungsklasse gefunden, die mit protischen Reagenzien (auch Alkinen) unter milden Bedingungen als Überträger der Trialkylzinn-Gruppe eingesetzt werden kann.<sup>[90]</sup>



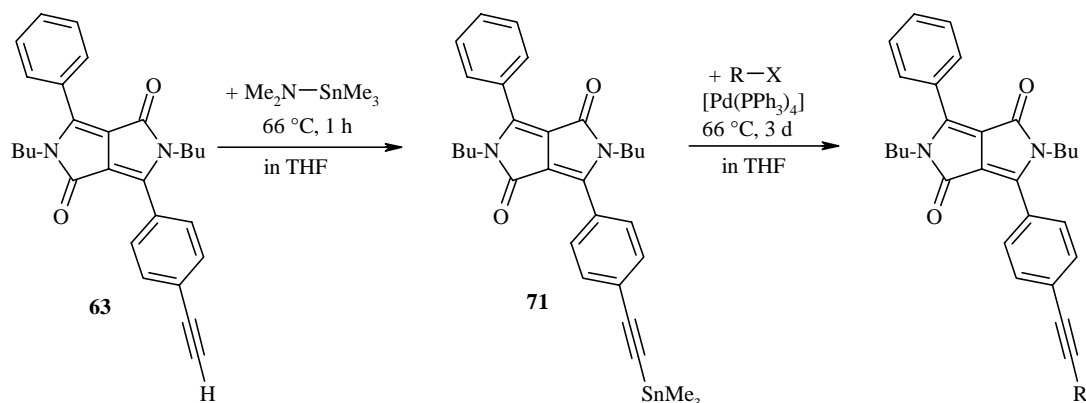
Zum Transfer der Trialkylzinn-Gruppe auf Alkine hat sich Dimethylaminotrimethylzinn bewährt.<sup>[91]</sup> Im Vergleich zu den entsprechenden  $\text{Et}_2\text{N}$ - bzw.  $\text{Bu}_2\text{N}$ -Zinnverbindungen ist bei Dimethylaminotrimethylzinn die Reaktivität etwas reduziert und damit auch die (immer noch hohe) Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Stickstoff-Zinnverbindungen werden in Gegenwart von Wasserspuren sofort in Bis(trialkylstannyl)oxide und Amin hydrolysiert.



Die ersten Versuche **63** analog der Literaturvorschrift in einem Überschuss Dimethylaminotrimethylzinn ohne zusätzliches Lösungsmittel bei Raumtemperatur zu **71** umzusetzen, waren nur teilweise erfolgreich. Nach 20 min ist die Reaktion beendet. Allerdings fluoresziert das Produkt nicht mehr. Das MS-Spektrum liefert für den Molekülpeak eine Masse, die dem gewünschten Produkt und einem Molekül Dimethylamin entspricht. In dem sehr konzentrierten Reaktionsgemisch wird offenbar der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus vom entstehenden Dimethylamin so zerstört, wie das bereits bei **66** bzw. **67** mit Butylamin festgestellt wurde.



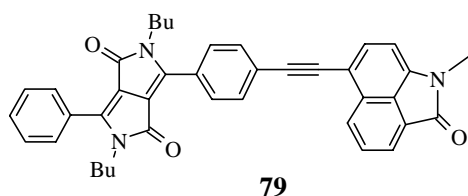
Führt man die Reaktion jedoch in siedender THF-Lösung mit nur 1.2 Äquivalenten Dimethylaminotrimethylzinn durch, erhält man nach 1 h das gewünscht Produkt **71**, das nach kurzer Trocknung bei 35 °C im Vakuum, um überschüssige Zinnverbindung zu entfernen, ohne weitere Reinigung eingesetzt werden kann. Durch diese Reaktionssequenz ist es prinzipiell möglich, jede Halogenaryl oder -alkenylverbindung mit dem Pyrrolopyrrol-Chromophor zu verknüpfen. Beispielhaft wurden die Alkine **74**, **75**, **76**, **77** und **78** in Ausbeuten zwischen 5% und 76% hergestellt.



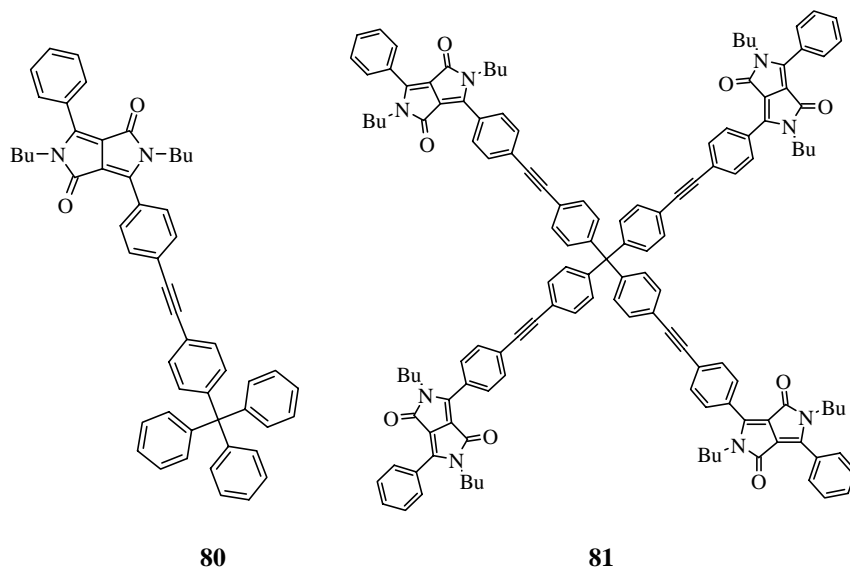
- X = Br; R = 4-Methoxyphenyl (**74**)
- X = Br; R = 4-Nitrophenyl (**75**)
- X = Br; R = 5-Pyrimidyl (**76**)
- X = Br, I; R = 1-Naphthyl (**77**)
- X = Br; R = 9-Anthryl (**78**)

Die höchste Ausbeute wurde mit 1-Brom-4-nitrobenzol erzielt. Die als Elektronenakzeptor wirkende Nitrogruppe erleichtert die oxidative Addition an den Palladiumkomplex. Überraschenderweise kann **77** nur in 5% Ausbeute hergestellt werden. Diese schlechte Ausbeute lässt sich auch durch die Verwendung von 1-Iodnaphthalin statt 1-Bromnaphthalin nicht verbessern. Normalerweise zeichnen sich Iodverbindungen in der Stille-Reaktion durch höhere Reaktivität aus.<sup>[66]</sup>

Die Toleranz diese Synthesemethode gegenüber funktionellen Gruppen zeigt sich bei der Synthese der Verbindung **79**. Die dichromophore Verbindung **79**, die neben dem Pyrrolopyrrol-Chromophor auch noch den ebenfalls fluoreszierenden Naphtholactam-Chromophor mit einer Amidfunktion beinhaltet, kann problemlos aus **71** und 6-Iodnaphtholactam in einer Ausbeute von 42% hergestellt werden.

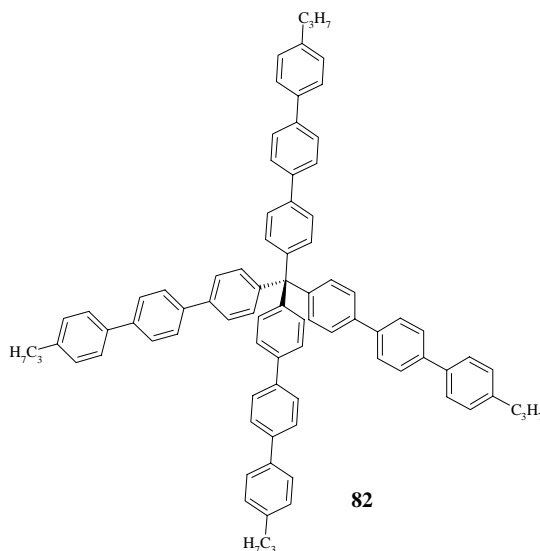


In Hinblick auf eine möglicherweise verminderte Kristallisations- und Aggregationstendenz wurden die Tetraphenylmethanderivate **80** und **81** hergestellt, da vor allem die partielle Kristallisation, die durch Wärmeentwicklung beim Betrieb von LEDs stark beschleunigt wird, die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von OLEDs herabsetzt.<sup>[93]</sup> Die über Spin-Coating oder Sublimation auf das Trägermaterial aufgetragenen Emitter-Filme trüben sich nach dem Übergang vom amorphen in den polykristallinen Zustand ein und zeigen eine deutlich bathochrom verschobene Emission (zum Einfluss von Packungseffekten auf die Festkörperfluoreszenz von Pyrrolopyrrolen siehe auch 1.5.3). Besonders OLEDs mit Oligomer- oder Einzelmolekül-Emitterschicht neigen stark zur Kristallisation. Ineinander verwickelte, knäuelartige Polymere neigen weniger zur Ausbildung von teilkristallinen Bereichen.



Ein Lösungsansatz stellt das Einbetten der Emittermoleküle in Polymermatrices dar.<sup>[92]</sup> Durch diese Methode wird die Kristallisation zwar stark eingeschränkt, jedoch nicht vollständig verhindert.

Die spontane Ordnung der Chromophore lässt sich aber auch durch die gezielt aufgebaute, sperrige Struktur unterdrücken. Eine ersten Hinweis auf diesen Effekt lieferte die Beobachtung von L. M. Wilson und A. C. Griffith, deren über Suzuki-Kupplung hergestellte Tetraarylmethane wie z.B. **82** beim Abkühlen aus der Schmelze transparente Filme bilden.<sup>[93]</sup>



Während **80** sehr schlecht kristallisiert, bildet die symmetrische Verbindung **81** große, äußerlich sehr regelmäßige Kristalle in Prismenform aus, die sogar für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet schienen. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Kristalle die Röntgenstrahlen sehr schlecht streuen.



### 1.7.2 Spektroskopische Daten der Alkinyl substituierten Pyrrolopyrrole

Die Beeinflussung der Absorptionseigenschaften durch die Alkinylsubstitution ist dann genauso groß wie durch Phenylsubstitution, wenn nur  $C\equiv C-H$  Gruppen eingeführt werden. In diesem Fall kann sich die Fähigkeit einer Alkinylgruppe Phenylringe oder andere Aromaten ohne sterische Wechselwirkungen und in Konjugation zu verknüpfen nicht bemerkbar machen. Das ist ein Grund dafür, dass die Alkinyl substituierten Pyrrolopyrrole **63** und **63A** bei fast der selben Wellenlänge absorbieren wie die Pyrrolopyrrole **32** und **35**, die statt der  $C\equiv C-H$  Gruppe einen Phenylring besitzen (siehe Tab. 11). Auch die Fluoreszenzeigenschaften (Emissionsfrequenz und Fluoreszenzquantenausbeute) dieser Verbindungen sind sehr ähnlich. Die TMS-Alkin-Schutzgruppen verändern die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von **60** und **61** in Lösung im Vergleich zu den entschützten Alkinen **63** und **63A** nur wenig. Im Festkörper bewirken die TMS-Gruppen allerdings eine auffallend starke Fluoreszenz, während die Monoalkin-Verbindung **63** überhaupt keine und die Dialkin-Verbindung **63A** nur eine sehr schwache Festkörperfluoreszenz zeigen. Wahrscheinlich werden durch die sperrigen TMS-Gruppen intermolekulare  $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen im Kristall verhindert, die zu Fluoreszenzlöschung führen können.

Durch die Substitution mit ein oder zwei Phenylalkinylgruppen (**59** bzw. **62**) ergeben sich geringfügig andere Eigenschaften als bei den Terphenyl substituierten Verbindungen **33** und **36**. Die einfach Phenylalkinyl substituierte Verbindung **59** absorbiert längerwellig und emittiert kürzerwellig als die Vergleichsverbindung **33**. Die zweifach Phenylalkinyl substituierte Verbindung **62** absorbiert und emittiert längerwellig als **36**. Als Erklärung für die zunehmend längerwellige Absorption der Alkine bietet sich an, dass die Phenylringe der Alkine im Grundzustand nicht verdrillt sind (vgl. Abb. 36) wie die Terphenylsubstituenten in **33** und **36** und so eine bessere Konjugation ermöglichen. Ein Grund dafür, dass **62** sogar 8 nm längerwellig emittiert als das zweifach Terphenyl substituierte Pyrrolopyrrol **36**, liegt darin, dass die vollständige gleichzeitige Planarisierung aller sechs Phenylringe von **36** im angeregten Zustand schwierig ist. Beim einfach Terphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **33** ist die Planarisierung noch eher möglich, was sich an der um 4 nm längeren Emissionsfrequenz im Vergleich zu **59** zeigt. Während sich die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems von **59** beim 1-Naphthyl substituierten Pyrrolopyrrol **77** noch nicht bemerkbar macht, zeigt sich bei der 9-Anthryl substituierten Verbindung **78** ein bathochromer Shift von 8 nm bei der Absorption und von 13 nm bei der Fluoreszenz.

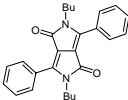
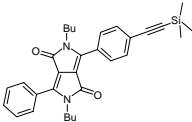
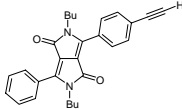
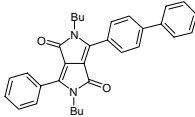
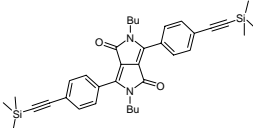
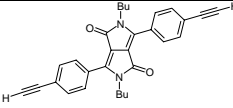
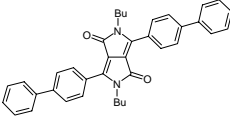
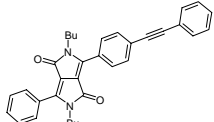
Im Vergleich zu Alkinyl- und Phenylgruppen ermöglicht die Verbrückung über eine Vinylgruppe wie in Verbindung **55** eine bessere Konjugation der  $\pi$ -Elektronen über das

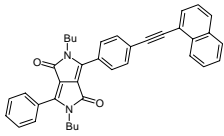
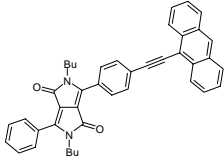
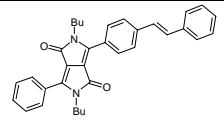
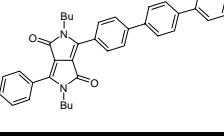
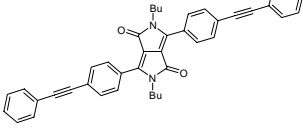
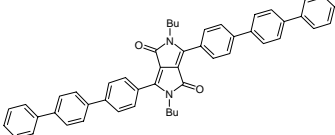
Molekül. Das zeigt sich sowohl an der Absorption als auch an der Emission von **55**, die beide längerwellig erfolgen, als bei den Vergleichsverbindungen **59** und **33**. Die Fluoreszenzquantenausbeuten dieser drei Verbindungen nehmen entsprechend der geringeren Starrheit der Verknüpfung in der Reihe

Phenyl  $\geq$  Alkynyl  $>$  Alkenyl ab.

Der Unterschied der Quantenausbeute zwischen dem Alkin **59** und dem Terphenyl substituierten Pyrrolopyrrol **33** beträgt dabei nur 4%-Punkte, während das Alken mit einer Quantenausbeute von nur 49% stark abfällt.

Tab. 11 Der Einfluss von Phenyl-, Alkenyl-, und Alkynyl-Substituenten auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften von DPP-Farbstoffen (gemessen in Chloroform)

| Nr.        | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | $\epsilon^b)$ | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | Flu.(FK) <sup>c)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda^d)$<br>[nm] | $\Phi^e)$<br>[%] |
|------------|---|----------------------------|---------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------|
| <b>25</b>  |   | 469                        | 14690         | 525                        | 549                            | 56                         | 93               |
| <b>60</b>  |  | 480                        | 20560         | 544                        | 574<br>(intensiv)              | 2450                       | 89               |
| <b>63</b>  |  | 478                        | 19050         | 539                        | -                              | 61                         | 92               |
| <b>32</b>  |  | 478                        | 20610         | 541                        | 568                            | 63                         | 86               |
| <b>61</b>  |  | 492                        | 24430         | 560                        | 605<br>(intensiv)              | 2470                       | 88               |
| <b>63A</b> |  | 488                        | 21280         | 554                        | 583<br>(mäßig)                 | 66                         | 86               |
| <b>35</b>  |  | 487                        | 22910         | 553                        | 592                            | 66                         | 89               |
| <b>59</b>  |  | 483                        | 22130         | 550                        | 581                            | 67                         | 77               |

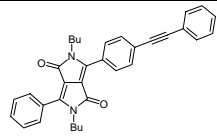
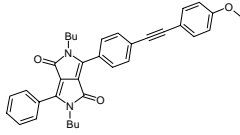
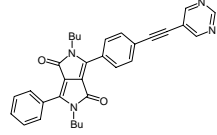
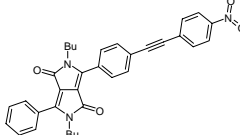
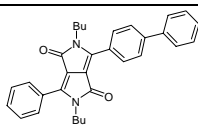
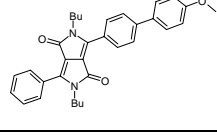
| Nr. | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | $\epsilon^b)$ | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | Flu.(FK) <sup>c)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda^d)$<br>[nm] | $\Phi^e)$<br>[%] |
|-----|---|----------------------------|---------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------|
| 77  |    | 484                        | 29440         | 552                        | 570                            | 68                         | 65               |
| 78  |    | 491                        | 30550         | 563                        | 618                            | 72                         | 42               |
| 55  |    | 487                        | 25290         | 561                        | 588                            | 74                         | 49               |
| 33  |    | 480                        | 22440         | 554                        | 569                            | 74                         | 81               |
| 62  |   | 497                        | 30900         | 569                        | 587<br>675                     | 72                         | 80               |
| 36  |  | 492                        | 29380         | 561                        | 620                            | 69                         | 88               |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Absorptionskoeffizient; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Die Effekte, die sich durch den Elektronendonator –OMe bei **74** ergeben, sind unerwartet. Da die Alkynyl verknüpften Phenylringe dieser Moleküle laut AM1-Rechnung planar sind und nicht verdrillt wie bei der Biphenyl substituierten Vergleichsverbindung **38**, könnte man einen deutlichen Effekt auf die Absorption von **74** im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **59** erwarten. Tatsächlich absorbiert **74** fast (+ 1 nm) unverändert (siehe Tab. 12). Der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang allerdings ist um 15 nm bathchrom verschoben. Daraus ergibt sich ein Stokes-Shift von 81 nm. Das ist der größte Stokes-Shift aller für diese Arbeit hergestellten und auch aller Literatur-bekanntes Diketopyrrolopyrrole. Wahrscheinlich bewirkt die Planarisierung der gesamten Phenylalkynylphenyl-Ebene mit der Chromophorebene im angeregten Zustand diese Verschiebung. Die Fluoreszenzquantenausbeute erreicht allerdings nur 52%.

Während der elektronenarme Pyrimidinsubstituent der Verbindung **76** die Absorptions- und Emissionseigenschaften gegenüber **59** fast nicht verändert (sogar die Fluoreszenzquantenausbeute ist ähnlich groß), bewirkt die Nitro-Gruppe ähnliche Änderungen wie die –OMe-Gruppe. Die Absorption von **75** wird nur wenig (+ 5 nm), die Emission deutlicher (+ 11 nm) langwellig verschoben. Wie erwartet erreicht die Fluoreszenzquantenausbeute nur 4%. Die Ursache dafür ist die Nitro-Gruppe, die zu Prädissoziation neigt (siehe auch 1.5.3.1.1).

Tab. 12 Die Absorptions- und Emissionsdaten der Donor/Akzeptor-substituierten DPP-Alkine (gemessen in Chloroform)

| Nr.       | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | Flu. <sup>b)</sup><br>[nm] | Flu.(FK) <sup>c)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda$ <sup>d)</sup><br>[nm] | $\Phi$ <sup>e)</sup><br>[%] |
|-----------|---|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| <b>59</b> |    | 483                        | 550                        | 581<br>schlecht                | 67                                    | 77                          |
| <b>74</b> |   | 484                        | 565                        | 620                            | 81                                    | 52                          |
| <b>76</b> |  | 484                        | 552                        | 587                            | 68                                    | 80                          |
| <b>75</b> |  | 488                        | 561                        | 654                            | 73                                    | 4                           |
| <b>32</b> |  | 478                        | 541                        | 568                            | 63                                    | 86                          |
| <b>38</b> |  | 481                        | 544                        | 578                            | 63                                    | 89                          |

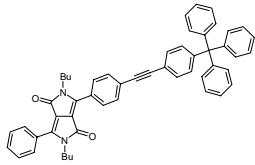
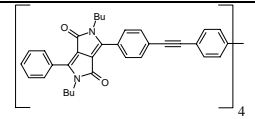
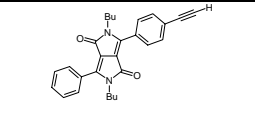
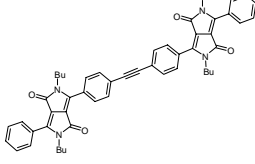
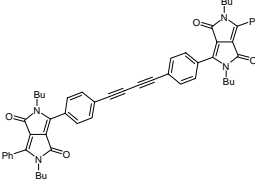
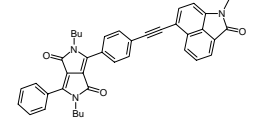
a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Festkörperfluoreszenz; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Die vier Pyrrolopyrrol-Chromophore der Verbindung **81** sind elektronisch vollständig voneinander entkoppelt, da sie über ein  $sp^3$ -Kohlenstoffatom verbunden sind. Dies zeigt sich an den UV/VIS- und Fluoreszenz-Daten, die denen der Verbindung **80**, die nur ein Pyrrolopyrrol-Molekül beinhaltet, weitgehend entsprechen (siehe Tab. 13). Auch der Absorptionskoeffizient von **81**, der fast genau viermal so groß wie der von **80** ist, signalisiert,

dass es zu keinerlei *Through-Space*-Wechselwirkungen<sup>[94]</sup> zwischen den Pyrrolopyrrol-Einheiten kommt.

Die „Dimerisierung“ des Alkins **63** zur dichromophoren Verbindung **64** bewirkt deutliche Änderungen im Absorptions- und Emissionsverhalten. Die Absorption wird um 19 nm, die Fluoreszenz um 23 nm bathochrom verschoben. Der Absorptionskoeffizient verdoppelt sich nicht, sondern ist mit 49890 2.6-mal größer als bei **63**. Obwohl die Pyrrolopyrrol-Heterocyclen der Verbindung **70** nur über eine Ethin- statt über eine Butadiinbrücke verknüpft sind, hat **70** fast die selben Eigenschaften wie **64**. Nur die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit 56% noch schlechter als die von **64**, das auf 68% kommt, während das Monomer **63** 92% erreicht.

Tab. 13 Absorptions- und Emissionsdaten der Alkynyl substituierten DPP-Farbstoffe mit zwei und mehr Chromophoren (gemessen in Chloroform)

| Nr.       | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | $\epsilon^b)$ | Flu. <sup>c)</sup><br>[nm] | FK  | $\Delta\lambda^d)$<br>[nm] | $\Phi^e)$<br>[%] |
|-----------|---|----------------------------|---------------|----------------------------|-----|----------------------------|------------------|
| <b>80</b> |   | 484                        | 24210         | 551                        | 586 | 67                         | 78               |
| <b>81</b> |  | 484                        | 94840         | 553                        | 593 | 69                         | 82               |
| <b>63</b> |  | 478                        | 19050         | 539                        | -   | 61                         | 92               |
| <b>70</b> |  | 496                        | 46130         | 561                        | 577 | 65                         | 56               |
| <b>64</b> |  | 497                        | 49890         | 562                        | 641 | 65                         | 68               |
| <b>79</b> |  | 485                        | 558           | 28910                      | 585 | 73                         | 60               |

a) Absorption; b) Fluoreszenz; c) Absorptionskoeffizient; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Von **63A** konnten in Nitromethan Kristalle gezüchtet werden, die für eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abb. 38). **63A** wird durch Packungseffekt nicht so stark verformt wie **31**. Das zeigt sich daran, dass der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus planar ist und nicht geknickt wie bei **31**. Außerdem sind die Alkylreste symmetrisch um  $9^\circ$  gegenüber der Chromophorebene angewinkelt, während diese Reste bei **31** unsymmetrisch um  $10^\circ$  bzw.  $13^\circ$  abgelenkt sind. Die Phenylringe sind um  $44^\circ$  gegenüber der Chromophor-Ebene verdreht und liegen in einer Ebene.

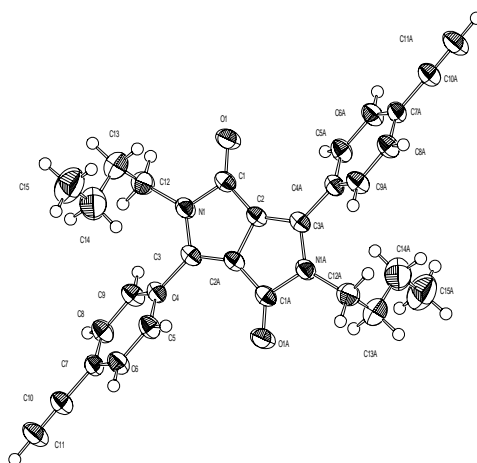


Abb. 38 Röntgenstruktur von **63A**

Im Kristall sind die Moleküle in Doppelschichten angeordnet, die gegeneinander verkippt sind (siehe Abb. 39). Innerhalb der Doppelschichten sind die Moleküle versetzt angeordnet, so dass es nicht – wie beim Monoalkinylderivat **63** – zu Fluoreszenzlöschung durch Wechselwirkung zwischen den Molekülen im Festkörper kommt.

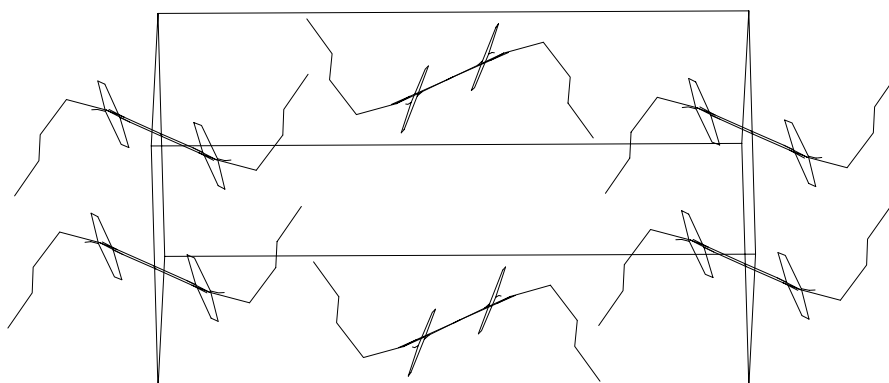
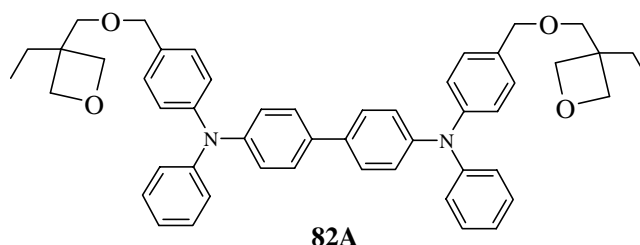


Abb. 39 Kristallgitter von **63A** mit eingezeichneter Elementarzelle: Die Packung besteht aus gegeneinander verkippten Doppelschichten.

## 1.8 Herstellung und spektroskopische Charakterisierung einer OLED mit Pyrrolopyrrol-Emitter

Um die grundsätzliche Eignung von 2,5-Dialkyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionen als Emitter-Farbstoffe in OLEDs zu demonstrieren, wurde in Zusammenarbeit mit D. C. Müller (Lehrstuhl für Physikalische Chemie, LMU München) eine OLED mit Verbindung **59** als Emitter gebaut und spektroskopisch charakterisiert. Die OLED wurde in Zwei-Schicht-Bauweise durch Spin-Coating hergestellt (siehe Abb. 40). Die erste auf der ITO-Anode aufgebraute Schicht besteht aus zweifach Oxetan funktionalisierten TPD-Molekülen **82A**, die nach dem Spin-Coating durch kationische Polymerisation vernetzt wurden. Durch dieses Verfahren<sup>[31]</sup> wird verhindert, dass beim Auftragen der zweiten Schicht die erste Schicht angelöst wird.



Die zweite Schicht besteht aus einer Polystyrol-Matrix in die als Elektronen-Leiter 50 Gew.% PBD **10** und als Emitter 1 Gew.% des Pyrrolopyrrols **59** eingebettet sind. Als Kathode wird im Vakuum aufgedampftes Aluminium verwendet.

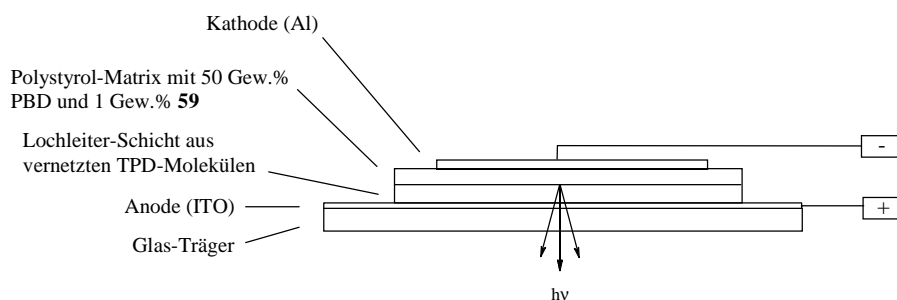


Abb. 40 Aufbau einer Zwei-Schicht-OLED mit **59** als Emitter

Obwohl genauere Messungen der Eigenschaften noch ausstehen, zeigt diese OLED, dass das Pyrrolopyrrol **59** als Emitter-Farbstoff geeignet ist. Die OLED zeichnet sich durch intensive orangefarbene Emission aus. Das Spektrum des von der OLED emittierten Lichts gleicht dem in Lösung aufgenommenen Fluoreszenz-Spektrum (siehe Abb. 41). Das Emissionsmaximum der Elektrolumineszenz (EL) liegt bei 563 nm; das Emissionsmaximum der Fluoreszenz liegt bei 550 nm. Die Bandenform ist ähnlich, allerdings zeichnet sich das EL-Spektrum durch eine breitere Bande und eine schmale Schulter bei ca. 600 nm aus.

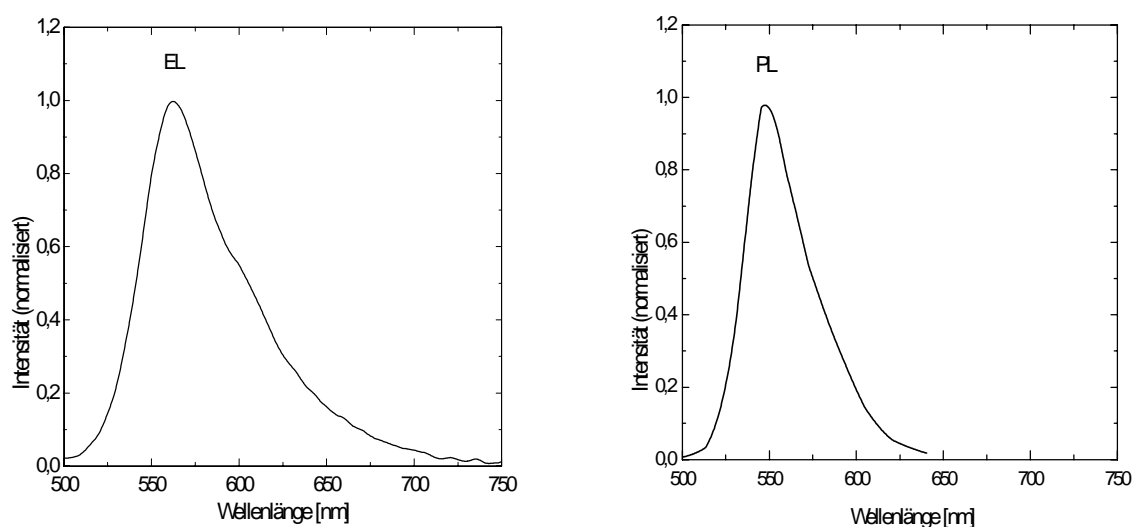


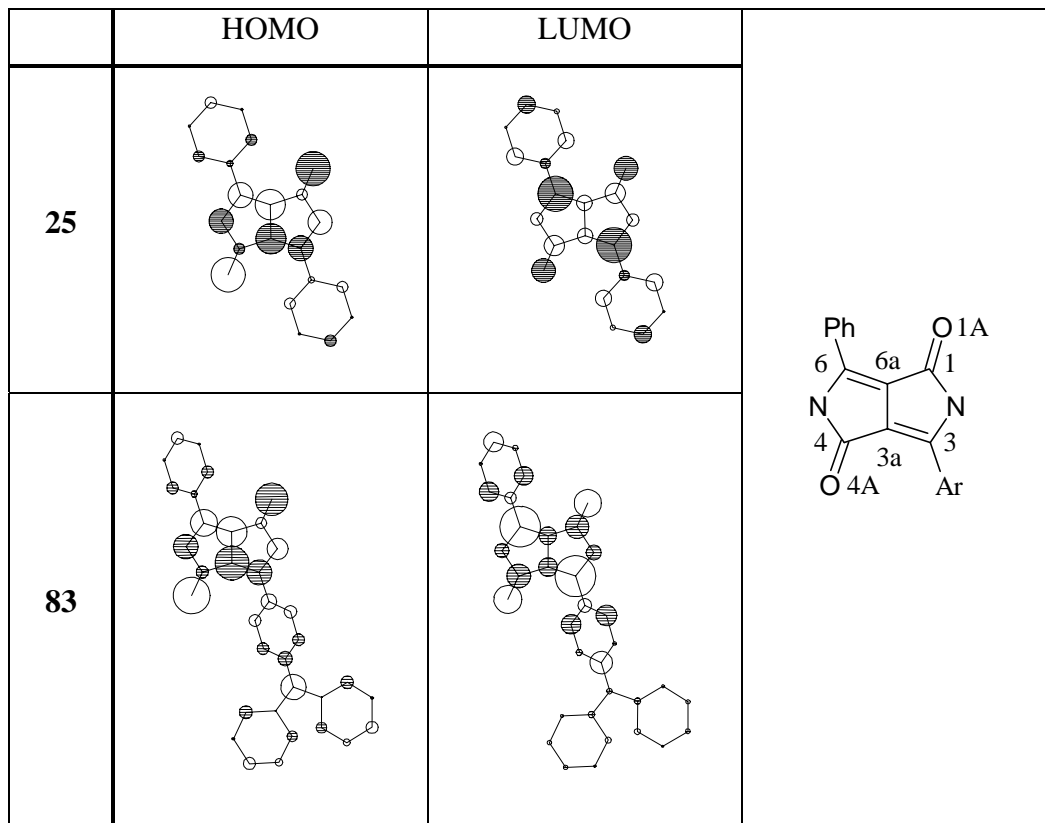
Abb. 41 Spektrum der Elektrolumineszenz ( $\lambda_{\text{max}} [\text{EL}] = 563 \text{ nm}$ ) einer OLED mit **59** als Emittier-Farbstoff. Rechts: Fluoreszenz-Spektrum von **59** in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\lambda_{\text{max}} [\text{PL}] = 550 \text{ nm}$ )

## 1.9 Amin substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione

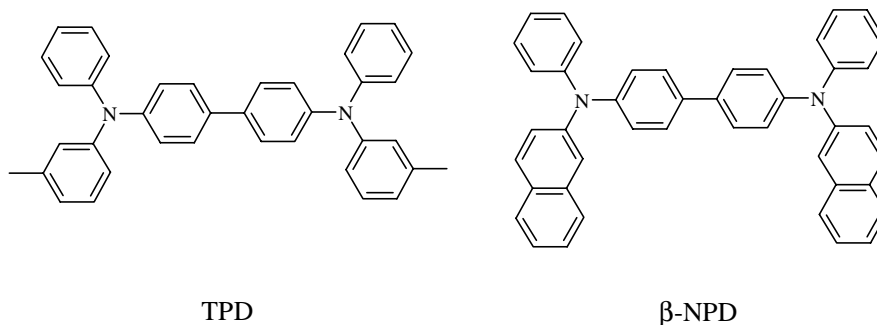
Die Synthese von 4-Aminophenyl substituierten Pyrrolopyrroldionen ist aus zwei Gründen interessant:

1. In der 4-Position des Phenylrings eines DPP-Moleküls kann ein Substituent, der als starker Elektronendonator wirkt, aufgrund der räumlichen Nähe und der Konjugation zum heterocyclischen Chromophor die Absorptionseigenschaften deutlich verändern. PPP-SCF-Rechnungen auf der Basis von AM1-optimierten Strukturdaten sagen eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums von ca. 15 nm für den aliphatischen Aminsubstituenten  $-\text{NEt}_2$  und von ca. 20 nm beim Diphenylaminorest  $-\text{NPh}_2$  voraus. Die HOMO/LUMO-Darstellung des Diphenylamino substituierten Pyrrolopyrrols **83** im Vergleich zum unsubstituierten DPP **25** verdeutlicht diesen Effekt (siehe Abb. 42). Der Übergang in den angeregten Zustand ist bei DPP **25** mit einer Verschiebung von Elektronendichte von den Sauerstoff- und Stickstoffatomen nach C3 bzw. C6 verbunden. Die Orbitalkoeffizienten dieser Atome nehmen dabei um 46% zu, während sie an den Sauerstoffatomen um 29% abnehmen. Beim Stickstoff substituierten Pyrrolopyrrol **83** bewirkt die elektronenliefernde Diphenylamino-Gruppe, dass der Orbitalkoeffizient an C6 um 66% und an C3 sogar um 100% zunimmt, während der Orbitalkoeffizient an O4A nur um 16% schrumpft und an O1A sogar um 8% zunimmt.



Abb. 42 HOMO und LUMO von **25** und **83**

2. Durch die Aminosubstitution könnte die Eignung von DPP für die Verwendung in OLEDs verbessert werden, da dann in einem Molekül Emitter-, Elektronleiter- und Lochleitereigenschaften vereint wären. Verbindungen, die als Lochleiter geeignet sind, müssen elektronenreich bzw. leicht oxidierbar sein. Bewährt haben sich aromatische Triarylamine<sup>[32]</sup> wie *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD) oder *N,N'*-bis(2-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin ( $\beta$ -NPD), die ursprünglich als Materialien für den Fotokopierprozess entwickelt wurden.



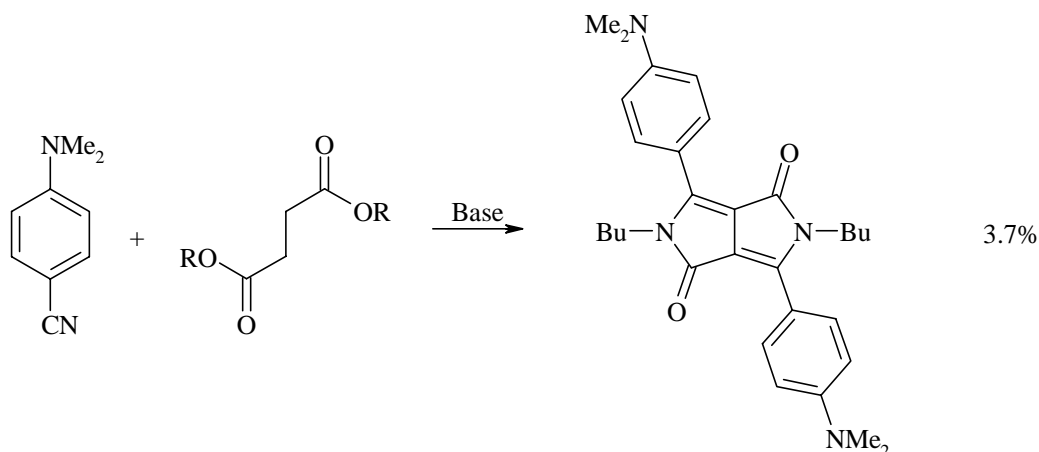
Der elektronenarme Pyrrolopyrrol-Heterocyclus könnte als Elektronenleiter wirken.<sup>[95]</sup> Neben der Injektion und dem Transport der Ladungsträger in die aktive Schicht ist die Effizienz ihrer Rekombination  $\eta_{\text{Rek}}$  mitentscheidend für die Gesamtquantenausbeute  $\eta_{\text{LED}}$  einer OLED. Sie ist proportional dem Produkt aus  $\eta_{\text{Rek}}$  und der Quantenausbeute der Photolumineszenz  $\eta_{\text{PL}}$ .<sup>[96]</sup>

$$\eta_{\text{LED}} \sim \eta_{\text{Rek}} \cdot \eta_{\text{PL}}$$

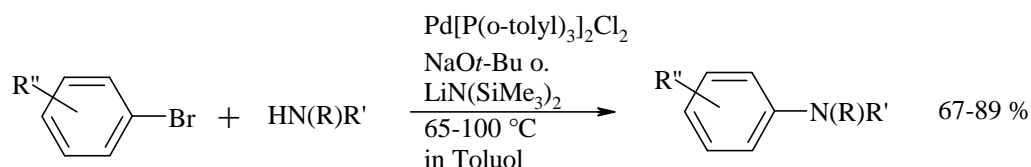
Wenn die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen und der Löcher gering ist, werden die meisten Ladungsträger an den Elektroden entladen und rufen keine Elektrolumineszenz hervor. Eine hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit folgt aus einer hohen Ladungsträgerdichte und einer geringen Beweglichkeit der Minoritätsträger, da eine geringe Beweglichkeit die Verweilzeit in der aktiven Schicht erhöht.<sup>[13]</sup> Die Bedingung der geringen Beweglichkeit der Minoritätsträger ist in OLEDs erfüllt, da die meisten organischen Halbleiter p-Typ-Leiter<sup>[15]</sup> sind, in denen Löcher besser transportiert werden als Elektronen. Durch die Verknüpfung des Pyrrolopyrrol-Heterocyclus mit dem als Lochleiter wirkenden Diphenylaminorest, könnten Majoritätsträger (Löcher) in räumlicher Nähe zum Emitter eingefangen und so die Rekombinationswahrscheinlichkeit erhöht werden.<sup>[97]</sup>

### 1.9.1 Synthese

Die Herstellung von Amin substituierten Pyrrolopyrrolen gelingt nach der Synthese von Iqbal und Cassar nur in sehr schlechten Ausbeuten. 4-Dimethylaminobenzonitril kann nur in einer Ausbeute von 3.7% zum entsprechenden Pyrrolopyrrol umgesetzt werden.<sup>[36]</sup> Wahrscheinlich wird durch den starken Elektronendonator  $-\text{NMe}_2$  die Elektrophilie der Nitrilgruppe zu stark abgeschwächt.



Der Einsatz von 4-Nitrobenzonitril in der Reaktion von Iqbal und Cassar und anschließende Reduktion zum Amin ist nicht so elegant und einfach, wie die direkte Einführung einer Aminogruppe, die zudem schon in der gewünschten Art substituiert sein kann. Dies ist möglich durch die Palladium-katalysierte Aminierung von Arylhalogeniden, die gleichzeitig, aber unabhängig voneinander, von Buchwald und Hartwig 1994 vorgestellt wurde.<sup>[98][99]</sup>



Aus den bisher berichteten Schwierigkeiten mit der Zersetzung des Pyrrolopyrrol-Heterocyclus durch starke Basen und Amine, ergaben sich folgende Anforderungen an die Reaktionsbedingungen, um diese Reaktion auf das Pyrrolopyrrol-System übertragen zu können:

1. Die Reaktion muss auch ohne Amin-Überschuss in guten Ausbeuten ablaufen, da Amine Pyrrolopyrrole angreifen können.
2. Die Reaktion muss auch ohne vollständige Deprotonierung des Amins ablaufen, da starke Basen Pyrrolopyrrole bei längerer Reaktionszeit zersetzen.

Zur Erfüllung dieser Kriterien wurden verschiedene Basen und Katalysatorsysteme verglichen. Allgemein anwendbare Standard-Reaktionsbedingungen haben sich bei dieser Reaktion noch nicht herauskristallisiert, so dass die richtige Abstimmung von Palladiumquelle, Ligand und Base entscheidend für den Erfolg ist.<sup>[100]</sup>

Als Katalysator/Basen-Systeme wurden die in Tab. 14 angegebenen Gemische verwendet.

Tab. 14 Katalysator/Basen-Systeme für die Aminierung von **30** mit Diphenylamin

|    | Katalysator  | Base                            | Ergebnis <sup>a)</sup> |
|----|--|---------------------------------|------------------------|
| 1. | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                                   | NaO <i>t</i> -Bu                | keine Reaktion         |
| 2. | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> /P( <i>o</i> -Tolyl) <sub>3</sub> | NaO <i>t</i> -Bu                | 8%                     |
| 3. | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> /P( <i>o</i> -Tolyl) <sub>3</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | keine Reaktion         |
| 4. | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> /P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>    | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 20%                    |
| 5. | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> /P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>    | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 46% <sup>a)</sup>      |

a) Reaktionsbedingungen: 1.0 Äquivalente **30**, 1.2 Äq. Diphenylamin, 1.4 Äq. Base, 4 mol% Pd-Kat., 8 mol% Phosphin, 12 h, 100 °C, in Toluol, a) in DME

Das gewünschte Produkt kann unter den bei 2. angegebenen Bedingungen isoliert werden. Die Ausbeute liegt allerdings nur bei 8%, da die verwendete Base Natrium-*t*-butylat zu stark ist. Dibenzylidenaceton ist ein relativ schwacher Ligand und wird in Lösung schnell durch Tri(*o*-tolyl)phosphin (P(*o*-Tolyl)<sub>3</sub>) ersetzt d. h. Tris-dibenzylidenaceton-dipalladium (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) dient nur als leicht handhabbare Palladiumquelle. Die im Vergleich zu Phenyl sperrigen *o*-Tolyl-Gruppen im Phosphin-Liganden bewirken wahrscheinlich, dass die

Ausbildung der C-N-Bindung durch reduktive Eliminierung (siehe Abb. 43) beschleunigt wird.<sup>[101]</sup> Mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator findet keine Reaktion statt.

Verwendet man die schwächere Base Cäsiumcarbonat, zeigt sich, dass die Aktivität des Tris-dibenzylidenaceton-dipalladium/Tri(*o*-tolyl)phosphin Katalysatorsystems nicht mehr ausreicht. Erst durch den Einsatz von Tri(*t*-butyl)phosphin ( $P(t\text{-Bu})_3$ ) als Ligand kann eine Ausbeute von 20% erzielt werden. Aliphatisch substituierte Phosphine wie Tri(*t*-butyl)phosphin, die erstmals von Nishiyama<sup>[102]</sup> für aromatische Aminierungen eingesetzt wurden, sind nicht nur sperrig sondern auch elektronenreich und beschleunigen dadurch zusätzlich die oxidative Addition des Arylhalogenids bzw. -triflats an den Palladiumkomplex.<sup>[103]</sup> Doppelt so hohe Ausbeuten wie mit Cäsiumcarbonat können mit der schwächeren Base Kaliumphosphat<sup>[100]</sup> erzielt werden.

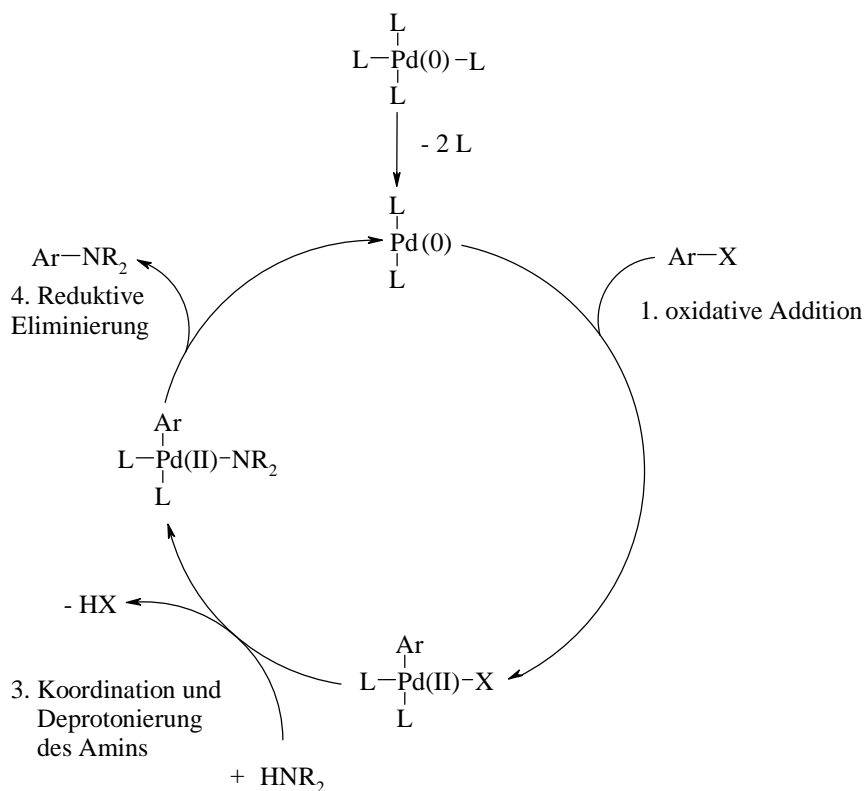
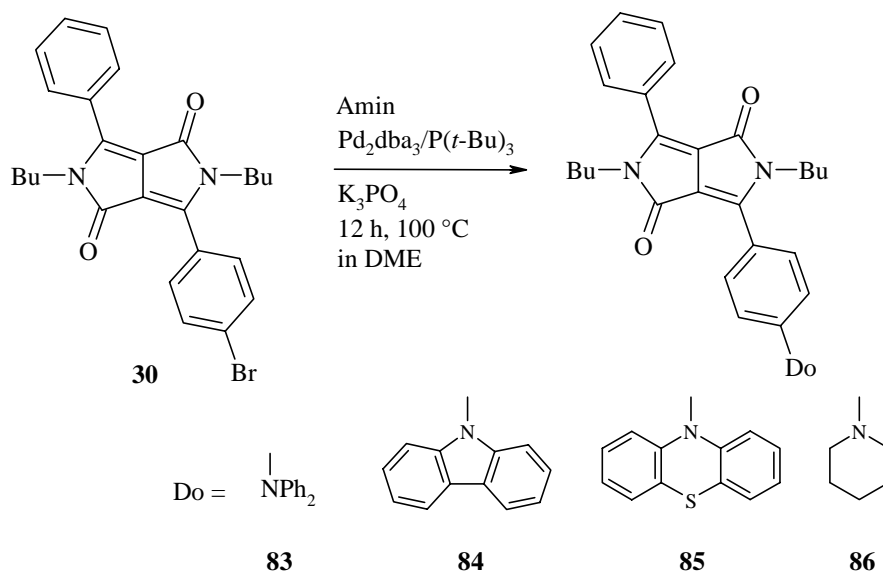


Abb. 43 Katalysezyklus der Palladium-katalysierten Aminierung

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen konnte das Brom substituierte Pyrrolopyrrol **30** mit verschiedenen aromatischen und einem aliphatischen Amin in Ausbeuten zwischen 31% und 55% umgesetzt werden.



Die Aminierung des Dibrom substituierten Pyrrolopyrrols **31** führt zu Gemischen aus ein- und zweifach *N*-substituierten Verbindungen, deren Trennung durch Säulenchromatographie sehr schwierig ist. In analysenreiner Qualität konnte nur das zweifach Carbazol substituierte Pyrrolopyrrol **87** isoliert werden.

## 1.9.2 Spektroskopische Daten der Verbindungen 83-87

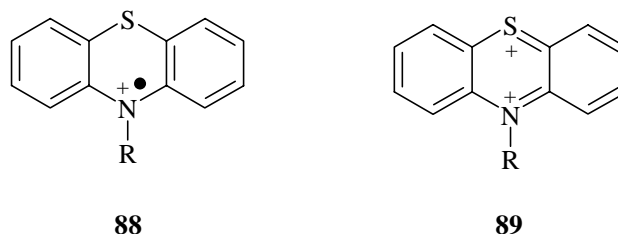
### 1.9.2.1 UV/VIS- und Fluoreszenzdaten

Wie durch die PPP-SCF-Rechnungen vorhergesagt, bewirkt die Substitution des DPP-Chromophors mit aliphatischen und aromatischen Aminen eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums. Der Betrag dieser Verschiebung ist größer als berechnet. Die Diphenylamino substituierte Verbindung **83** z.B. absorbiert 41 nm längerwellig als das butylierte DPP **25**; die PPP-SCF-Rechnung sagt nur eine Verschiebung von 20 nm voraus. Mit abnehmender Donorstärke der aromatischen Amine wird die Absorption kürzerwellig. Der Phenothiazinrest verursacht bei Verbindung **85** eine Verschiebung von 22 nm gegenüber dem DPP **25**, während die Carbazolyl substituierte Verbindung **84** nur noch 12 nm längerwellig absorbiert als das DPP **25**. Die Donorstärke des Carbazolrestes ist am geringsten, weil das freie Elektronenpaar des Stickstoffs am  $\pi$ -Elektronensystem des Aromaten beteiligt ist. Durch die Aminierung des DPP-Grundkörpers wird eine deutliche Erhöhung des Absorptionskoeffizienten bewirkt. Die Zunahme liegt zwischen 44% durch den Carbazol-Rest und 214% durch den Diphenylamino-Substituent.

Die Emissionswellenlängen der Amine **83-87** sind durch die Aminosubstitution etwas stärker (ca. +8 nm) bathochrom gegenüber dem DPP **25** verschoben als die Absorptionswellenlängen, so dass die Stokes-Verschiebungen auf 62-69 nm zunehmen. Gleichzeitig bleiben die Fluoreszenzquantenausbeuten auf dem hohen Niveau des unsubstituierten DPP. Das

symmetrisch aufgebaute zweifach Carbazolyl substituierte Pyrrolopyrrol **87** weist mit 95% die höchste Quantenausbeute aller für diese Arbeit hergestellten Verbindungen auf.

Die geringe Fluoreszenzquantenausbeute von 12% der Phenothiazinyl substituierten Verbindung **85** ist auf den ersten Blick überraschend. Allerdings besitzt das leicht oxidierbare Phenothiazin die Fähigkeit stabile Radikalkationen **88** und Dikationen **89** zu bilden.<sup>[104]</sup>



Aufgrund dieser Eigenschaften wurden Phenothiazinderivate zur Synthese von Charge-Transfer-Komplexen verwendet.<sup>[105]</sup> Außerdem wird Phenothiazin als Elektronendonorkomponente in Modellverbindungen zur Untersuchung des lichtinduzierten Elektronentransfers (PET) eingesetzt.<sup>[106]</sup> Beim intramolekularen PET handelt es sich um eine durch Licht ausgelöste Ladungstrennung zwischen zwei Molekülteilen, die über einen Spacer miteinander verknüpft sind. Wird der Donorrest durch Belichten angeregt, überträgt er ein Elektron auf den Akzeptor (siehe Abb. 44).<sup>[107]</sup> Damit stellt der PET einen Konkurrenzprozeß zur Fluoreszenz dar, die ebenfalls einen angeregten Zustand als Ausgangsniveau benötigt. In der Literatur über PET, die sich häufig mit Porphyrin als Donor befasst, wird die Fluoreszenzlöschung eines Porphyrindonor-Akzeptor-Moleküls im Vergleich zum akzeptorfreien Porphyrin als Hinweis auf das Vorliegen eines PET gewertet.<sup>[108]</sup>

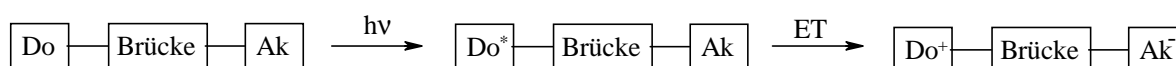
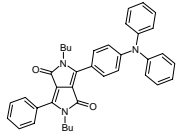
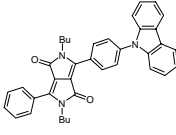
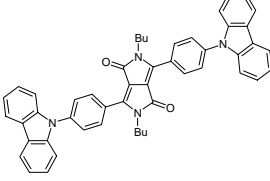
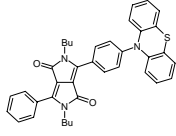
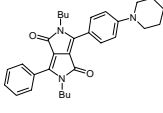


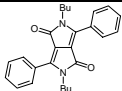
Abb. 44 Schematische Darstellung des lichtinduzierten Elektronentransfers (PET) vom Donorrest (Do) auf den Akzeptorrest (Ak)

Die niedrige Fluoreszenzquantenausbeute des Phenothiazinyl substituierten Pyrrolopyrrols **85** von 12 % in Chloroform nimmt im polarerer Lösungsmittel Methylenchlorid auf 6% ab. Da ein ladungstrennter Zustand in einem polaren Lösungsmittel besser stabilisiert und dadurch der PET gegenüber der Fluoreszenz begünstigt wird, erhärtet diese Beobachtung den Verdacht, dass PET vom elektronenreichen Phenothiazin auf den Elektronenakzeptor Pyrrolopyrrol-1,4-dion stattfindet.

Tab. 15 Die Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Amine **83-87** (gemessen in Chloroform)

| Nr.       | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm]  | $\epsilon^b)$ | Flu. <sup>c)</sup><br>[nm]                                | FK <sup>d)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda^e)$<br>[nm] | $\Phi^f)$<br>[%] |
|-----------|---|---|---------------|---|--------------------------|----------------------------|------------------|
| <b>83</b> |    | 510<br>506 (HOAc)   | 31400         | 576<br>575 (HOAc)   | 607                      | 66                         | 89               |
| <b>84</b> |    | 481<br>463 (HOAc)   | 21130         | 543<br>540 (HOAc)   | 555                      | 62                         | 81               |
| <b>87</b> |    | 496<br>476 (HOAc)   | 29240         | 559<br>559 (HOAc)   | 600                      | 63                         | 95               |
| <b>85</b> |   | 491<br>472 (HOAc)   | 23880         | 560<br>541 (HOAc)   | 600                      | 69                         | 12               |
| <b>86</b> |  | 507<br>501 (HOAc)<br>462 (HOAc/<br>2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 29440         | 571<br>529 (HOAc/<br>2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 609                      | 64                         | 90               |

zum Vergleich:

|           |   |     |       |     |     |    |    |
|-----------|---|-----|-------|-----|-----|----|----|
| <b>25</b> |  | 469 | 14690 | 525 | 549 | 56 | 95 |
|-----------|---|-----|-------|-----|-----|----|----|

a) Absorption; b) Absorptionskoeffizient; c) Fluoreszenz; d) Festkörperfluoreszenz; e) Stokes-Shift; f) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften des Piperidinyl substituierten Pyrrolopyrrols **86** unterscheiden sich in Chloroform nicht deutlich von denen des Diphenyl substituierten Pyrrolopyrrols **83**, obwohl der aliphatische Stickstoffrest den stärkeren Elektronen-Donor darstellt. Nimmt man die Spektren allerdings in saurer Lösung auf, zeigen sich deutliche Unterschiede. Starke Säuren könnten eine unerwünschte Protonierung der Lactamfunktion des Pyrrolopyrrol-Grundkörpers bewirken ( $pK_s$  [R-COHNH<sub>2</sub><sup>+</sup>/R-CONH<sub>2</sub>] = -0.5<sup>[57]</sup>). Daher wurden als Lösungsmittel Essigsäure sowie ein Mischung aus Essigsäure und 2 N Schwefelsäure gewählt.

Das vollständig aromatisch substituierte Amin **83** wird unter diesen Bedingungen nicht protoniert ( $pK_s$   $[\text{Ar}_3\text{NH}^+/\text{Ar}_3\text{N}] = -5^{[57]}$ ). Daher unterscheiden sich die in Essigsäure aufgenommenen UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von **83** nur minimal von den in Chloroform aufgenommenen Spektren. Durch die Zugabe von einigen Tropfen 2 N Schwefelsäure tritt keine Veränderung ein.

Die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums des aliphatisch substituierten Amins **86** in Essigsäure/2 N Schwefelsäure um 45 nm zeigt (siehe Abb. 45 links), dass **86** unter diesen Bedingungen protoniert wird ( $pK_s$   $[\text{ArNR}_2\text{H}^+/\text{ArNR}_2] = 3\text{-}5^{[57]}$ ). In Essigsäure allein ist nur eine Verschiebung von 6 nm zu beobachten. Die Emission wird in Essigsäure/2 N Schwefelsäure um 42 nm kürzerwellig verschoben (siehe Abb. 45 rechts).

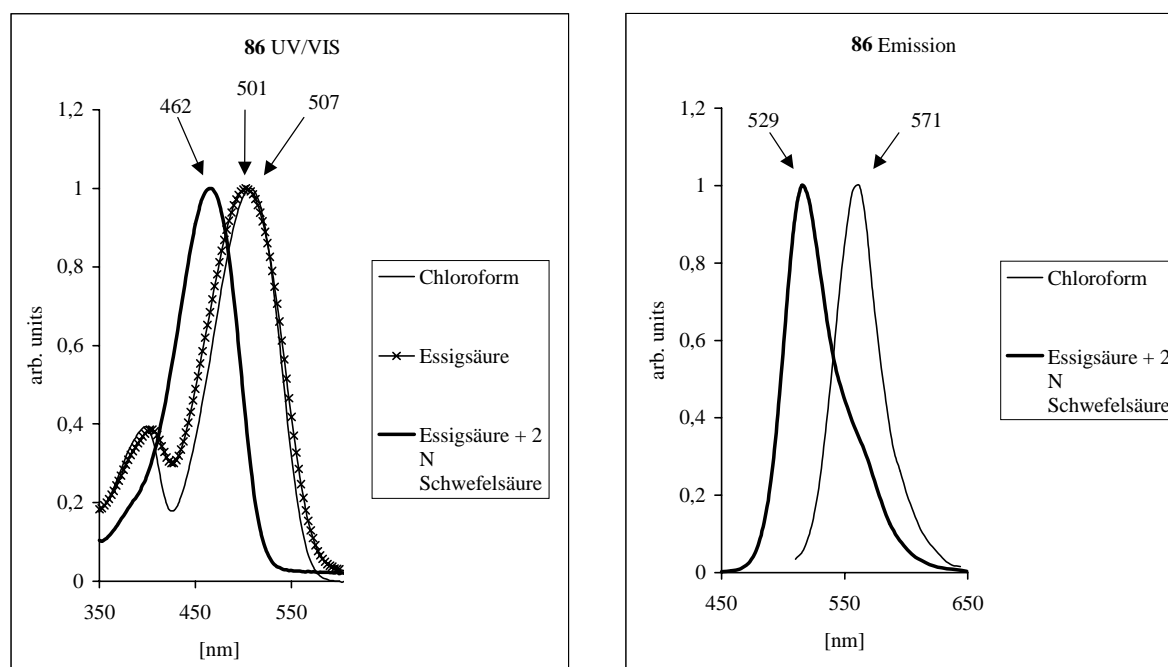


Abb. 45 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **86** in Chloroform und Essigsäure

Das Absorptions- und Emissionsverhalten der Carbazolyl substituierten Pyrrolopyrrole **84** (siehe Abb. 46) und **87** in Essigsäure ist ungewöhnlich. Aufgrund der geringen Säurestärke der Essigsäure ( $pK_s$   $[\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4.75^{[57]}$ ) ist eine Protonierung unwahrscheinlich. Dennoch ist das längstwellige Absorptionsmaximum in Essigsäure um 18 nm bei **84** bzw. um 20 nm bei **87** kürzerwellig verschoben gegenüber den Messwerten in Chloroform. Da andererseits die Emissionspeaks in Essigsäure unverändert (bei **87**) bzw. nur geringfügig verschoben (bei **84**) erscheinen, ergeben sich in Essigsäure größere Stokes-Verschiebungen als in Chloroform. Bei **84** nimmt die Verschiebung von 62 nm auf 77 nm zu und bei **87** von 63 nm auf 85 nm. Diese Beobachtung kann durch die Ausbildung von H-



Aggregaten erklärt werden, die durch das Lösungsmittel Essigsäure begünstigt wird.<sup>[74]</sup> Da H-Aggregate nicht fluoreszieren, wird nur die (unveränderte) Emission der isolierten Moleküle beobachtet, während die Absorption durch die H-Aggregate hypsochrom verschoben wird.<sup>[109]</sup>

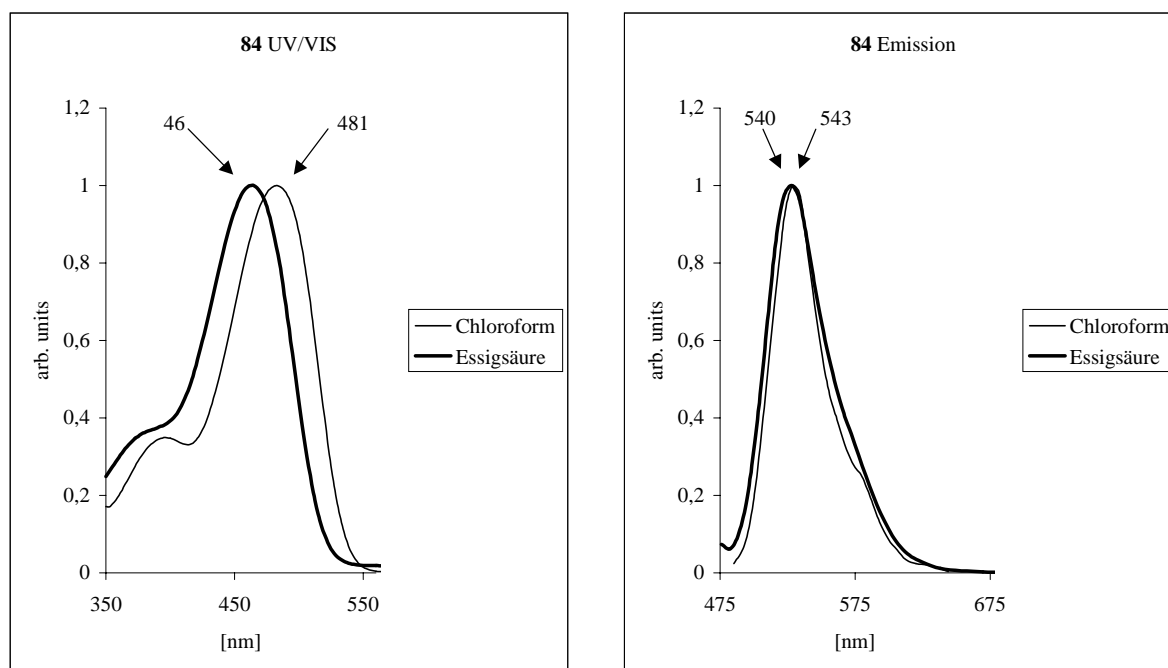


Abb. 46 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von **84** in Chloroform und Essigsäure

Im Gegensatz zu diesen unterschiedlichen Auswirkungen auf Absorption und Emission bei **84** und **87**, bewirkt das saure Lösungsmittel beim Phenothiazinyl substituierten Pyrrolopyrrol **85** einen hypsochromen Shift des längstwelligen Absorptions- und Fluoreszenzmaximums von 19 nm, da der Phenothiazin-Rest unter diesen Bedingungen protoniert werden kann.

Von **83** konnten durch Kristallisation in Nitromethan Kristalle in Form von roten Prismen gezüchtet werden, die für eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur von **83** zeigt einige Gemeinsamkeiten mit der bereits vorgestellten Röntgen-Kristallstrukturanalyse des ebenfalls unsymmetrisch substituierten Pyrrolopyrrols **38**. Der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus ist nicht planar, sondern die Pyrrol-Ringe sind in einem Winkel von  $8.4^\circ$  zueinander geknickt. Außerdem liegen nicht alle Atome der Amidfunktion in der Chromphor-Ebene. Die zwei N-Alkyl-Bindungen sind um  $14.9^\circ$  bzw.  $19.8^\circ$  aus dieser Ebene herausgedreht. Bis auf eine Ausnahme liegen auch die Bindungslängen im üblichen Bereich. Die Länge der C7-C3-Einfachbindung, über die der Amino substituierte Phenyl-Ring mit dem Pyrrolopyrrol-System verknüpft ist, ist mit 145.8 pm sehr kurz (vgl 147.1 pm bei **31**). Wie schon in Kapitel 1.4 diskutiert, signalisiert dieser für eine C-C-Einfachbindung geringe Abstand eine gute Konjugation über diese Bindung. Die durchschnittliche Länge einer Einfachbindung zwischen  $sp^2$ - $sp^2$ -Kohlenstoffatomen beträgt 148 pm.<sup>[57]</sup>

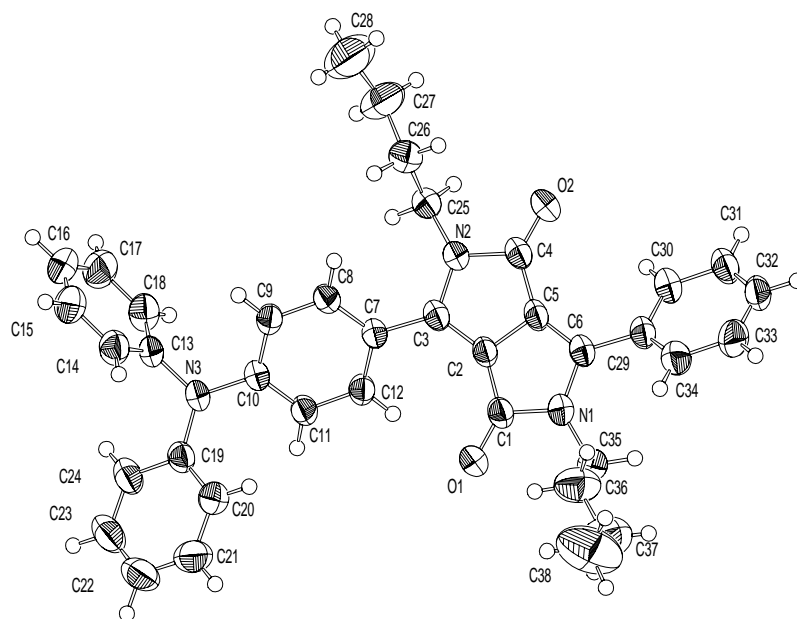


Abb. 47 Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **83**

Im Kristall sind die Moleküle in parallelen Schichten angeordnet. Innerhalb einer Schicht sind die Diphenylamino-Reste einander zugewandt (Kopf-Kopf-Anordnung). Die Alkylreste sind abwechselnd nach oben und unten gerichtet. Die Schichten sind versetzt zueinander angeordnet, so dass nur die Pyrrolopyrrol-Einheiten jeder zweiten Schicht übereinander liegen. Zwischen ihnen liegen die Diphenylamino-Reste, so dass es nicht zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen übereinander liegenden DPP-Einheiten kommt. Trotzdem ist die Festkörperfluoreszenz von **83** mit 507 nm um 31 nm bathochrom gegenüber der Fluoreszenz in Lösung verschoben. Auch die Fluoreszenz der anderen Amin substituierten Pyrrolopyrrole ist im Festkörper zwischen 38 nm und 51 nm längerwellig als in Lösung. Die einzige Ausnahme ist das Carbazolyl substituierte Pyrrolopyrrol **84**, dessen Festkörperfluoreszenz nur um 12 nm bathochrom verschoben ist. **84** ist das einzige Amin substituierte Pyrrolopyrrol, das im festen Zustand nicht rot, sondern gelb ist.

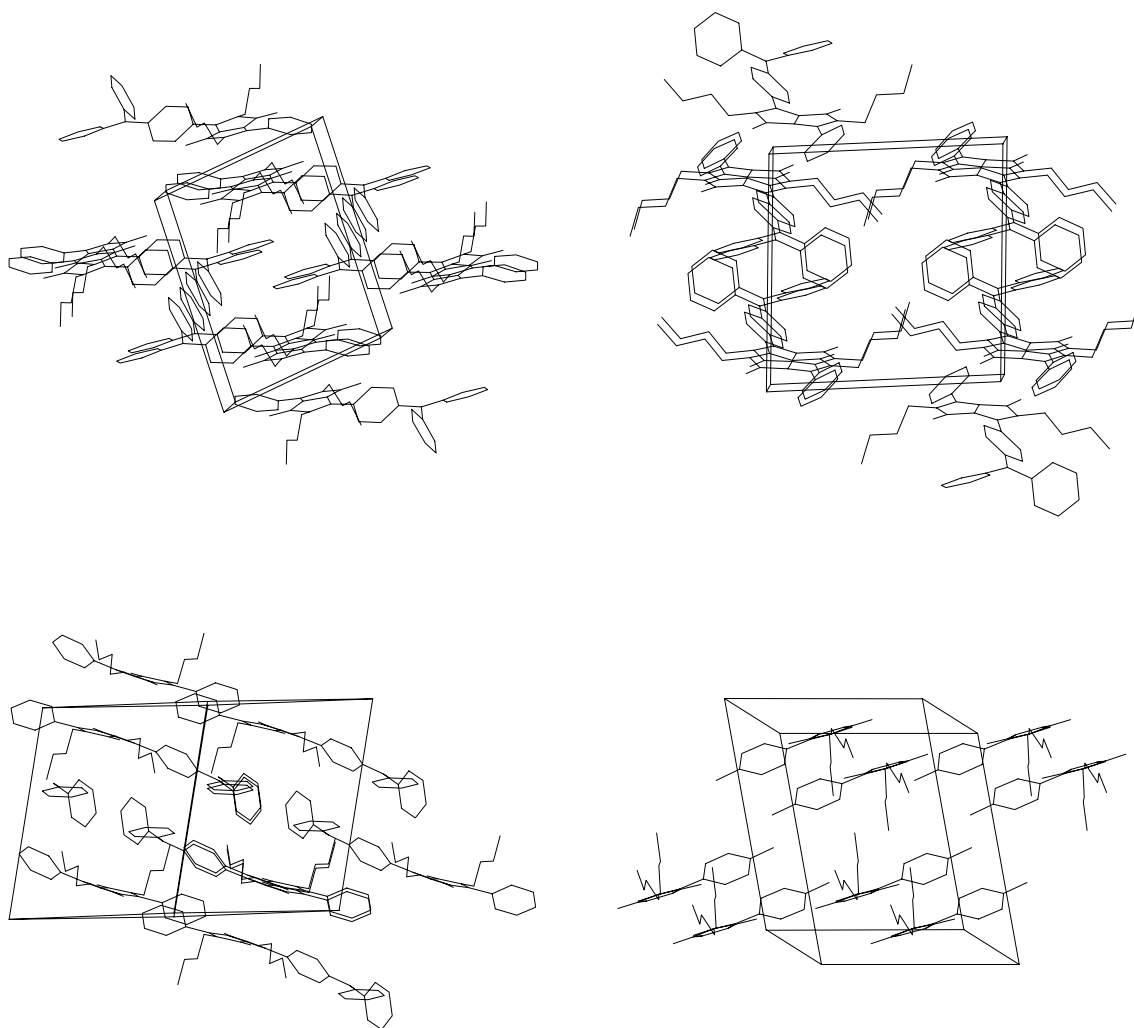


Abb. 48 Die Packung von **83** im Kristall: Innerhalb einer Schicht sind die Moleküle so angeordnet, dass die Diphenylamino-Reste einander zugewandt sind. Unten rechts: Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind nur die Pyrrolopyrrol-Einheiten und der *N*-substituierte Phenylring dargestellt.

### 1.9.2.2 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV)<sup>[110]</sup> hat in den letzten Jahren die Polarographie bei der elektrochemischen Untersuchung von Redoxsystemen verdrängt, da sich mit Hilfe der CV wesentlich einfacher und schneller quantitative Aussagen über Potentiallage, Reversibilität und Persistenz von Redox-Prozessen treffen lassen. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in der anorganischen und organischen Chemie bis zur Charakterisierung von Multi-Elektronentransfer-Prozessen in der Biochemie oder der makromolekularen Chemie.

### 1.9.2.2.1 Physikalische Grundlagen<sup>[111]</sup>

Die Cyclovoltammetrie ist eine potentiodynamische Dreiecksspannungsmethode. Ein Potentiostat liefert, gesteuert durch einen PC, eine Dreiecksspannung zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode einer elektrochemischen Zelle, die die zu untersuchende Verbindung, gelöst in einem inerten Lösungsmittel, enthält (siehe Abb. 49).

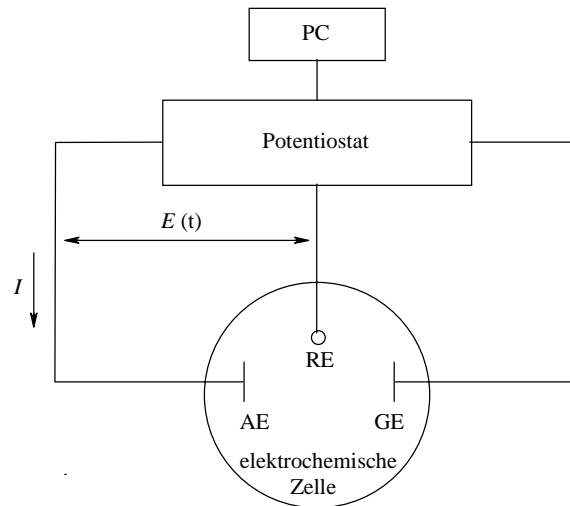


Abb. 49 Meßapparat für die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen; AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode

Die Dreiecksspannung, die im Einzel- oder Multi-Sweep-Experiment durchlaufen werden kann, ist durch Anfangspotential  $E_A$ , Umkehrpotential  $E_\lambda$  und Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$  gekennzeichnet (siehe Abb. 50).

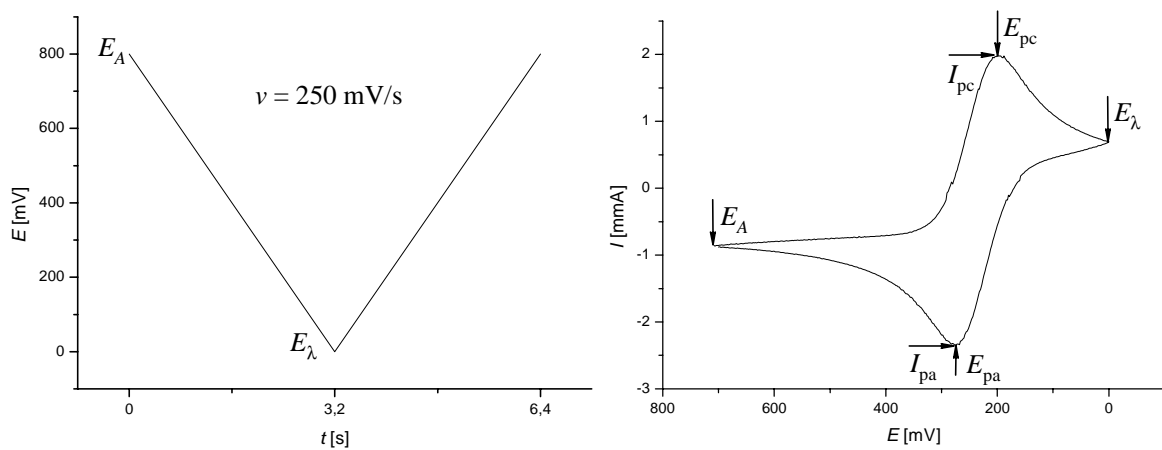


Abb. 50 links: Dreiecksspannung zur Erzeugung des rechts dargestellten CVs  
 $v$ : Spannungsvorschubgeschwindigkeit;  $E_A$ : Anfangspotential;  $E_\lambda$ : Umkehrpotential  
 rechts: Cyclovoltammogramm (= Strom-Spannungskurve) für einen reversiblen  
 Ladungstransfer;  $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ : kathodisches bzw. anodisches Peakpotential;  $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$ :  
 kathodischer bzw. anodischer Spitzenstrom

Die Spannung zwischen den Elektroden wird also vom Startwert mit konstanter Geschwindigkeit bis zum Umkehrpotential erniedrigt (bzw. erhöht), dann wird die Richtung der Spannungsänderung umgekehrt und die Spannung bis auf den Ausgangswert zurückgefahren. Im Cyclovoltammtriespektrum (Cyclovoltammogramm) wird dann Strom gegen Spannung aufgetragen (siehe Abb. 50 rechts). Die Messung des Potentials  $E(t)$  erfolgt bezüglich einer Referenzelektrode RE. Die Dreielektrodenanordnung (siehe Abb. 49) ermöglicht im Idealfall die stromlose Messung der Zellspannung zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode, da der Strom zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode fließt. Durch diese Anordnung gelingt es weitgehend, kapazitive Ströme, die durch Auf- und Entladen der Doppelschicht an den Elektroden herrühren, auszuschalten. Ein Problem, das sich trotz der Dreielektrodenanordnung nicht ganz beseitigen lässt, ist der sogenannte „IR-Abfall“, der durch den inneren Widerstand ( $R_i$ ) der Elektrolytlösung gegenüber einem Stromfluss entsteht. Die tatsächlich gemessene Spannung  $E_{\text{real}}$  ergibt sich also nach folgender Gleichung zu:

$$E_{\text{real}} = E + I R_i$$

Um den „IR-Abfall“ gering zu halten wird ein Leitsalz zugegeben, und die Arbeits- und Referenzelektrode werden möglichst nahe beieinander positioniert.

Die Form eines CV-Signals wird hauptsächlich bestimmt durch:

1. die Geschwindigkeit der Ladungstransfergeschwindigkeit an der Elektrode
2. den Massentransport in der Lösung
3. nachgelagerte chemische Reaktionen

Bei vernachlässigbarem Massentransfer wird der Ladungstransfer an der Elektrode durch die Butler-Vollmer-Gleichung beschrieben:

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = C_A(0,t) \cdot k^0 \cdot \exp\left[-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right] - C_B(0,t) \cdot k^0 \cdot \exp\left[(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right]$$

( $j$ : Ladungsfluß an der Grenzfläche;  $i$ : Strom;  $n$ : Zahl der übertragenen Elektronen;  $F$ : Faradaykonstante;  $A$ : Elektrodenfläche;  $C_A(0,t)$ ,  $C_B(0,t)$ : Oberflächenkonzentration der beteiligten Redoxpartner;  $k_0$ : Standarddurchtrittsgeschwindigkeitskonstante;  $\alpha$ :

Durchtrittsfaktor;  $E^0$ : Standardpotential;  $E-E^0$ : Durchtrittsüberspannung;  $R$ : allgemeine Gaskonstante;  $T$ : Temperatur)

Der Ladungsfluß  $j$  ist also proportional zu den Oberflächenkonzentrationen der beteiligten Redoxpartner  $C_A(0,t)$  und  $C_B(0,t)$ , der anliegenden Spannung  $E$ , sowie der Standarddurchtrittsgeschwindigkeitskonstante  $k_0$ . Der Konzentrationsunterschied der Oberflächenkonzentrationen von A bzw. B zur übrigen Lösung führt zu einem diffusionskontrollierten Massentransport. Die Änderung der Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht lässt sich aus dem zweiten Fickschen Gesetz berechnen:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$$

( $D_A$ : Diffusionskoeffizient)

Nach dem ersten Fickschen Gesetz ist der Ladungsfluß  $j$  proportional dem Konzentrationsgefälle an der Elektrode.

$$j_A(0,t) = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Ein Vergleich zwischen der Butler-Volmer-Gleichung und dem ersten Fickschen Gesetz zeigt, dass sich der Ladungsfluss aus einem Anteil für den heterogenen Ladungstransfer – d.h. zwischen Elektrode und Elektrolyt – und einem Anteil für den Massentransport durch Diffusion zusammensetzt.

#### 1.9.2.2.2 Der reversible, irreversible und quasireversible Fall im CV-Experiment

Man spricht von einem *reversiblen* CV-Signal, wenn der Strom als Messgröße für den Ladungsfluß nur durch den Massentransport als langsamsten Schritt kontrolliert wird (Diffusionskontrolle), weil der heterogene Ladungstransfer sehr schnell ist. Die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht sich zur Nernstschen Gleichung. Bestimmen sowohl der Ladungstransfer, als auch der Massentransport den Strom, spricht man von einem *quasireversiblen* CV-Signal. Die im reversiblen und im quasireversiblen Fall entstehenden Zwischenstufen gehen keine Folgereaktionen ein, so dass die selbe Spezies, die im Hinsweep oxidiert wird, im Rücksweep reduziert wird (und umgekehrt). Ist der Ladungstransfer an der Elektrode extrem langsam (Durchtrittskontrolle), spricht man von einem *heterogenen*

irreversiblen CV-Signal. Bei positivem Potential hat nur die anodische, bei negativem Potential nur die kathodische Durchtrittsreaktion eine meßbare Geschwindigkeit, so dass lediglich beim Hinsweep eine Halbwelle beobachtet wird (siehe Abb. 51).

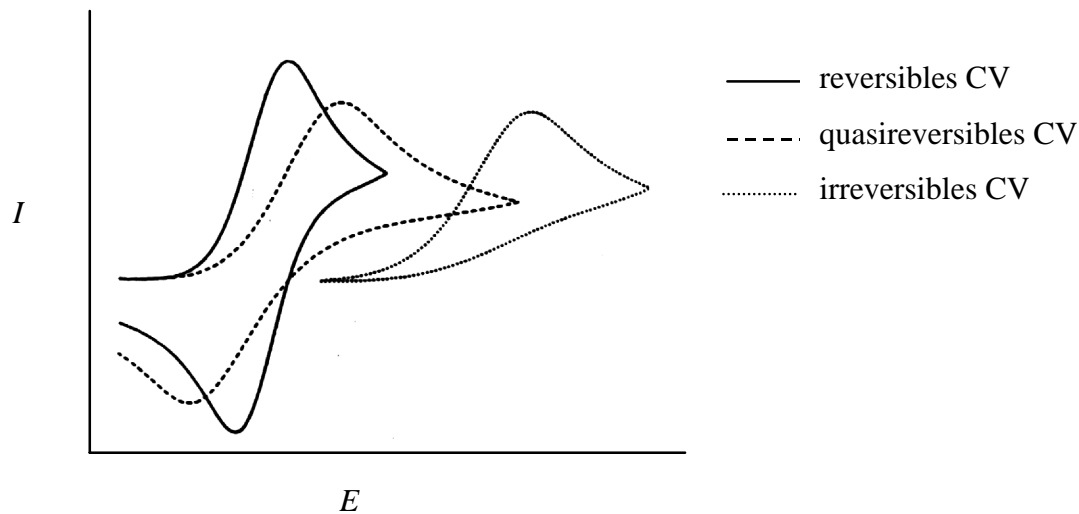


Abb. 51 Reversibles, quasireversibles und irreversibles Cyclovoltammogramm

Die wichtigste Information, die aus einem CV abzulesen ist, ist das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$ , das im reversiblen Fall dem thermodynamischen Redoxpotential  $E^0$  entspricht.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Auch im quasireversiblen Fall sind  $E^0$  und  $E_{1/2}$  miteinander verknüpft.

$$E_{1/2} = E_0 + \left( \frac{RT}{nF} \right) \cdot \ln \sqrt{\left( \frac{D_R}{D_O} \right)}$$

Da sich die Diffusionskonstanten der oxidierten und der reduzierten Form normalerweise wenig unterscheiden, entspricht im quasireversiblen Fall  $E_{1/2}$  weitgehend  $E_0$ . Die im irreversiblen Fall gemessenen Potentiale lassen sich nicht mit thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen vergleichen.

Der Abstand der Peakpotentiale  $\Delta E_p$  ist ein Maß für die Reversibilität des Ladungstransfers. Im reversiblen Fall d.h. unter Nernst-Bedingungen ergibt sich für  $\Delta E_p$ :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.3 \cdot RT}{nF} = \frac{59}{n} \text{ mV}$$

[bei 25°C]

Mit abnehmender Durchtrittsgeschwindigkeit der Ladung oder mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit, die sich über mehrere Größenordnungen variieren lässt, vergrößert sich  $\Delta E_p$ . Nur im reversiblen Fall wird  $\Delta E_p$  bei infinitesimal kleiner Vorschubgeschwindigkeit 59 mV sein.

Außer der Ladungstransfergeschwindigkeit und dem Massentransport können auch nachgelagerte chemische Reaktionen die Form eines CV-Signals bestimmen. Dabei kann man zwei Fälle unterscheiden:

- a) Die chemische Folgereaktion hat eine große Geschwindigkeitskonstante. Die im Hinsweep oxidierten bzw. reduzierten Moleküle reagieren in einer chemischen Folgereaktion ab und stehen damit nicht mehr für die Rückreduktion bzw. -oxidation zur Verfügung. Es tritt nur eine Halbwelle im CV auf. Das CV-Signal wird *homogen irreversibel*.
- b) Die chemische Folgereaktion hat eine kleine Geschwindigkeitskonstante. Bei geringer Vorschubgeschwindigkeit kommt die Folgereaktion zum Tragen. Es tritt nur eine Halbwelle im CV auf. Durch eine höhere Vorschubgeschwindigkeit und durch niedrigere Temperatur kann die Folgereaktion unterdrückt werden und das CV-Signal wird *pseudoreversibel*.

### 1.9.2.2.3 Ergebnisse aus den CV-Spektren von 83-86

Im Gegensatz zu anderen analytischen Verfahren gibt es für die Cyclovoltammetrie bisher noch keine standardisierten Messbedingungen. Deshalb können die in der Literatur angegebenen Redoxpotentiale für die gleiche Verbindung erhebliche Unterschiede aufweisen.<sup>[112]</sup> Ein Vergleich der Werte ist nur dann möglich, wenn sie unter gleichen Bedingungen erhalten wurden. Die CV-Spektren dieser Arbeit wurden mit einer Platinscheibenelektrode als Arbeitselektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einem Ag-Draht, der elektrochemisch mit einer Schicht AgCl überzogen wurde, als Referenzelektrode aufgenommen. Da der Bezugspunkt einer solchen Elektrode stark von den Messbedingungen abhängt, wurde jede Messung ein zweites Mal mit Ferrocen als internem Standard durchgeführt. Dessen Redoxpotential  $E_{Fc/Fc^+}$  von 0.35 V vs. Ag/AgCl ist aufgrund der Sandwich-Struktur von äußeren Einflüssen relativ unabhängig.<sup>[113]</sup> Als Lösungsmittel wurde getrocknetes Methylenchlorid verwendet, das einen Meßbereich von ca. 1.5 V bis -2.0



V erlaubt. Alle Messungen wurden unter Argonatmosphäre in entgaster Lösung durchgeführt, wobei die Konzentration der zu messenden Verbindung etwa  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  mol/l betrug. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat verwendet.

Im Meßbereich von  $-2.0$  V bis  $+1.5$  V zeigen die Pyrrolopyrrole **83**, **85** und **86** jeweils einen quasireversiblen Reduktionsschritt und zwei quasireversible Oxidationsschritte (siehe Abb. 52). Die Reduktion und der zweite Oxidationsschritt sind wahrscheinlich am Pyrrolopyrrol-Grundkörper lokalisiert, während der erste Oxidationsschritt der Oxidation der Aminkomponente entspricht. So kann auch erklärt werden, warum das Carbazolyl substituierte **84** nur eine Oxidationsstufe zeigt. Carbazol ist im Vergleich zu den anderen verwendeten Stickstoff-Substituenten schwerer oxidierbar (ca.  $+1.6$  V).<sup>[114]</sup> Damit liegt die zweite Oxidationsstufe außerhalb des untersuchten Meßbereichs.

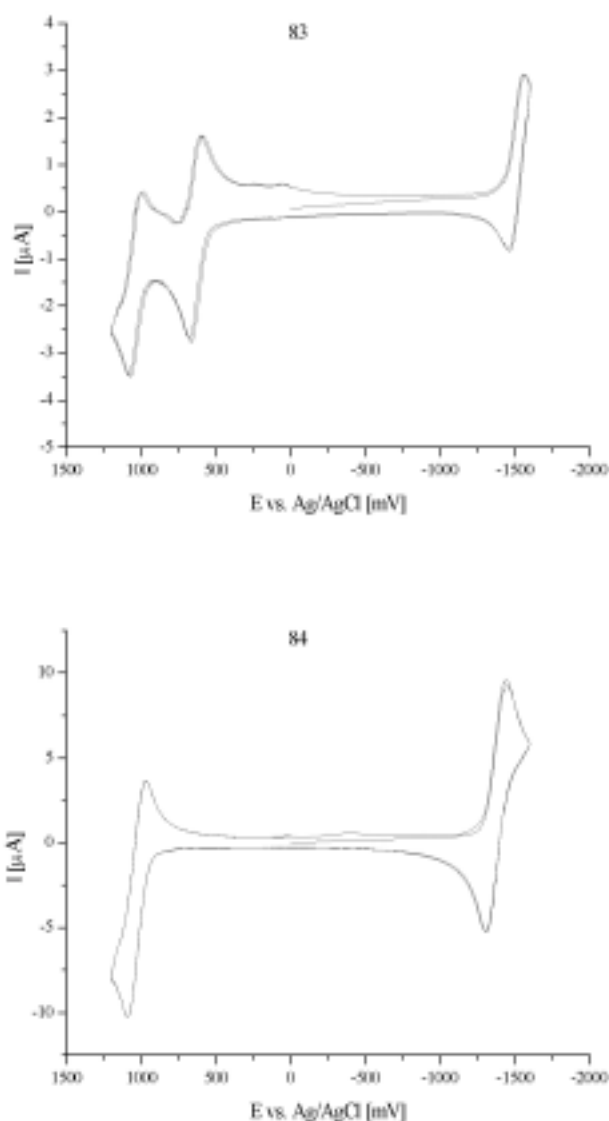


Abb. 52 CV-Spektren der Verbindungen **83** und **84**

Die Einordnung der Redoxübergänge als quasireversibel erfolgte durch Aufnahme aller CVs bei vier Scan-Geschwindigkeiten (100, 250, 500 und 1000 mV/s). Nur bei infinitesimal kleiner Vorschubgeschwindigkeit liegt der Abstand  $\Delta E_p$  der anodischen und kathodischen Peakpotentiale bei 59 mV und man spricht von reversiblen Redoxübergängen. Durch Auftragen der Peakpotentiale gegen die Quadratwurzel der Scangeschwindigkeiten können die Peakpotentiale bei infinitesimal kleiner Scangeschwindigkeit extrapoliert werden (siehe Abb. 53). Bei allen untersuchten CV-Übergängen ist  $\Delta E_p > 59$  mV d.h. die Redoxübergänge sind quasireversibel.

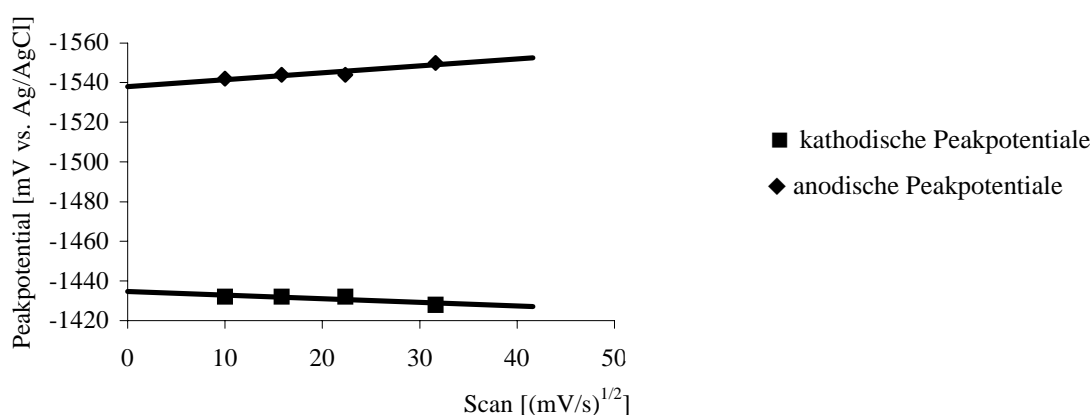


Abb. 53 Anodische und kathodische Peakpotentiale des reduktiven Bereichs des CV von **86** als Funktion der Quadratwurzel der Scangeschwindigkeit. Die extrapolierten Peakpotentiale bei infinitesimal kleiner Scangeschwindigkeit haben einen Abstand von 104 mV. Dieser Übergang ist quasireversibel.

Während die Lage des zweiten Elektronentransfers im oxidativen Bereich (Ox. II) unabhängig von der Art des Substituenten ist, korrespondiert die Lage der Oxidation zum Radikalkation (Ox. I) und der Reduktion zum Radikalanion (Red.) mit der Donorstärke des Aminrestes (Piperidin > Phenothiazin > Diphenylamin > Carbazol) (siehe Tab. 16). Am leichtesten ist das Piperidinyli substituierte Pyrrolopyrrol **86** zu oxidieren (bei 0.63 V), das gleichzeitig auch am schwierigsten zu reduzieren ist (bei -1.5 V), da **86** am elektronenreichsten ist. Der Carbazolrest bewirkt keine bessere Oxidierbarkeit als bei nicht aminierten Pyrrolopyrrolen. Die Oxidation von **84** zum Radikalkation erfolgt erst bei 1.0 V und damit in dem Bereich in dem der Pyrrolopyrrol-Heterocyclus oxidiert wird. Zum Vergleich sind die Redoxpotentiale des „dimeren“ Pyrrolopyrrols **70** angegeben. Bei **70** wirkt der zweite Pyrrolopyrrol-Rest als Akzeptor. **70** ist ebenfalls erst bei 1.0 V oxidierbar. Die Reduktion gelingt etwas leichter (1.3 V statt 1.4 V), da **70** elektronenärmer als **84** ist. Einen Kompromiss aus guter Oxidierbarkeit und guter Reduzierbarkeit stellt das Phenothiazinyl substituierte Pyrrolopyrrol **85** dar. Die

Oxidation zum Radikalkation gelingt bereits bei 0.69 V. Gleichzeitig ist **85** aber leichter zu reduzieren als **86** (-1.4 V statt -1.5 V). Das Diphenylamino substituierte Pyrrolopyrrol **83** ist zwar ebenfalls in diesem Bereich reduzierbar. Allerdings kann **83** erst bei 0.77 V oxidiert werden.

Tab. 16 Die Redoxpotentiale vs. Ag/AgCl der Verbindungen **83-86** und **70** gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

|           | Ox. II<br>[V] | Ox. I<br>[V] | Red.<br>[V] |
|-----------|---------------|--------------|-------------|
| <b>83</b> | 1.1           | 0.77         | -1.4        |
| <b>86</b> | 1.0           | 0.63         | -1.5        |
| <b>84</b> | 1.0           | -            | -1.4        |
| <b>85</b> | 1.1           | 0.69         | -1.4        |
| <b>70</b> | 1.0           | -            | -1.3        |

Im OLED-Bereich wird die energetische Lage der Elektroden, Emitter, sowie der Loch- und Elektronenleiter in eV angegeben. Bezugspunkt dieser Energieskala ist das Vakuumniveau mit 0 eV. Bestimmt werden diese Daten durch UPS (ultraviolet photon spectroscopy) bzw. durch die Messung der Austrittsarbeit bei Metallen. Die durch Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxpotentiale in Volt, die sich auf eine Referenzelektrode beziehen, müssen also umgerechnet werden.<sup>[115]</sup> Der Verknüpfungspunkt zwischen der elektrochemischen und der auf das Vakuumniveau bezogenen Energieskala ist die Normalwasserstoff-Elektrode (NHE), deren Potential mit einer Energie von  $4.6 \pm 0.1$  eV unterhalb des Vakuumniveaus angegeben wird.<sup>[113]</sup> Innerhalb der elektrochemischen Skala ist der NHE definitionsgemäß der Wert 0 eV zugeordnet. Die Referenzelektrode Ag/AgCl hat gegenüber der NHE ein Potential von 0.197 eV.<sup>[113]</sup> Zur Umrechnung muss jetzt noch die Vorzeichengebung der Skalen berücksichtigt werden. Zunehmende Elektronenaffinität entspricht in der elektrochemischen Skala und in der Vakuumskala größeren, positiven Werten. Damit entsprechen 0 V vs. Ag/AgCl  $4.8 \pm 0.1$  eV in Bezug auf das Vakuumniveau. Bei dieser Umrechnung handelt es sich um eine grobe Abschätzung, da die Temperatur, das verwendete Lösungsmittel und das Leitsalz einen maßgeblichen Einfluss auf die Lage des Redoxpotentials haben, der hier nicht berücksichtigt wird.<sup>[115]</sup>

Der Vergleich der Oxidierbarkeit der neu hergestellten Pyrrolopyrrole **83**, **85** und **86**, die ein Merkmal für die Eignung als Lochleiter darstellt, mit den in OLEDs häufig verwendeten Lochleitern TPD und  $\beta$ -NPD belegt die grundsätzliche Eignung dieser Verbindungen als Emitter mit Lochleitereigenschaften (siehe Tab. 17). Besonders **85** und **86** sind ähnlich leicht

zu Radikalkationen zu oxidieren wie TPD und  $\beta$ -NPD. Diese sind allerdings bei niedrigeren Potentialen zum Dikation oxidierbar, was auf ihren Aufbau mit zwei Aminogruppen zurückzuführen ist.

Rechnet man die aus den CV-Spektren gewonnenen Redoxpotentiale in Volt in die auf das Vakuumniveau bezogene Energieskala in Elektronenvolt um, ist der Vergleich der energetischen Lage der HOMOs und LUMOs von **86** mit der energetischen Lage der in OLEDs verwendeten Elektroden möglich (siehe Tab. 17 und Abb. 54).

Das HOMO bei 5.4 eV korrespondiert mit der ITO-Anode, deren Lage mit 4.7 eV angegeben wird genauso gut wie die HOMOs der Lochleiter TPD (5.4 eV) und  $\beta$ -NPD (5.5 eV). Die Energie des LUMOs von 3.3 eV liegt in der Nähe einer Al-Kathode, deren Austrittsarbeit mit 4.3 eV angegeben wird.<sup>[116]</sup>

Tab. 17 HOMO und LUMO der Verbindungen **83-86** berechnet aus CV-Daten

|           | Ox. II<br>[V] | Ox. I<br>[V] | Red.<br>[V] | HOMO<br>[eV] | LUMO<br>[eV] |
|-----------|---------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| <b>83</b> | 1.1           | 0.77         | -1.4        | 5.6          | 3.3          |
| <b>86</b> | 1.0           | 0.63         | -1.5        | 5.4          | 3.3          |
| <b>84</b> | 1.0           | -            | -1.4        | 5.8          | 3.4          |
| <b>85</b> | 1.1           | 0.69         | -1.4        | 5.5          | 3.4          |

zum Vergleich:

|                               |      |      |   |     |   |
|-------------------------------|------|------|---|-----|---|
| TPD <sup>[115]</sup>          | 0.88 | 0.62 | - | 5.4 | - |
| $\beta$ -NPD <sup>[115]</sup> | 0.82 | 0.71 | - | 5.5 | - |

Die Energien der HOMO- und LUMO-Niveaus wurde berechnet mit Hilfe des Faktors 0 V vs. Ag/AgCl entspricht 4.8 eV. Die CV-Spektren von TPD und  $\beta$ -NPD wurden unter den selben Bedingungen aufgenommen wie die von **83-86**.

Als Vergleich zu **86** bietet sich das ebenfalls orangefarben emittierende Polymer MEH-PPV **5** an.<sup>[116]</sup> Betrachtet man die Lage der Grenzorbitale von **86** und MEH-PPV **5** relativ zur Lage der Elektroden (siehe Abb. 54), erkennt man, dass der HOMO/LUMO-Abstand in beiden Fällen ca. 2.1 eV beträgt. Bei **86** sind HOMO und LUMO allerdings zu höher eV-Werten verschoben. Dadurch entfernt sich das HOMO von **86** zwar vom Niveau der ITO-Anode; es liegt aber immer noch im Bereich der Lochleiter TPD (5.4 eV) und  $\beta$ -NPD (5.5 eV). Gleichzeitig nähert sich aber das LUMO dem Potential der Al-Kathode an, so dass keine empfindliche Ca-Kathode mehr nötig ist. Außerdem könnte es zu einer ausgeglicheneren Ladungsträgerbilanz kommen, da die Injektion der Löcher, die die Majoritätsträger in

organischen Materialien sind, im Vergleich zu MEH-PPV erschwert und die Injektion von Elektronen erleichtert wird.<sup>[97]</sup>

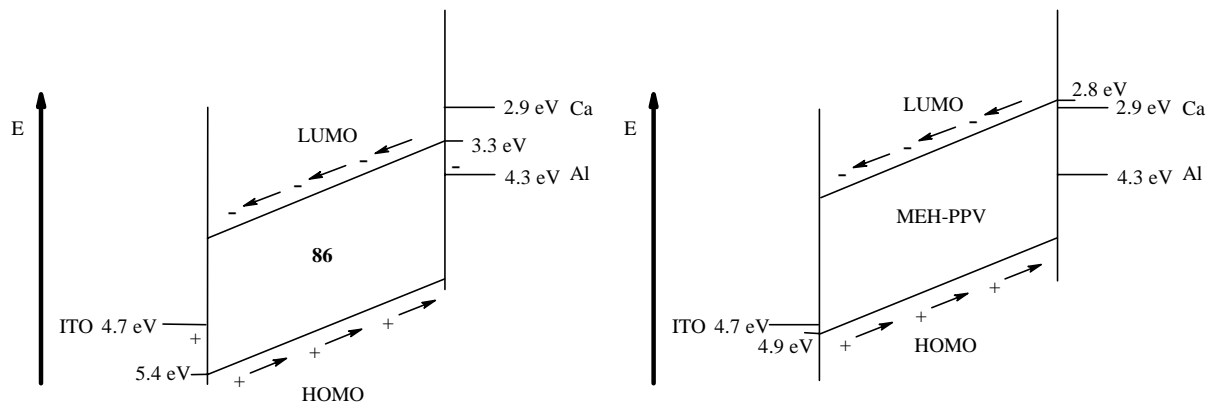
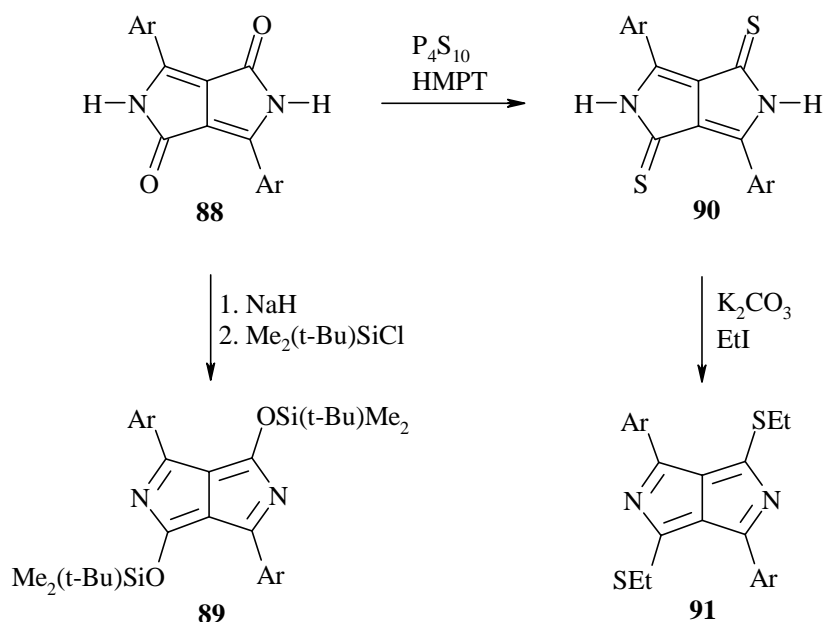


Abb. 54 Links: Energetische Verhältnisse in einer Einschicht OLED mit ITO-Anode, Verbindung **86** als Emittor und Al-Kathode. Rechts: Zum Vergleich das Polymer MEH-PPV **5**, das ebenfalls orangefarben emittiert.

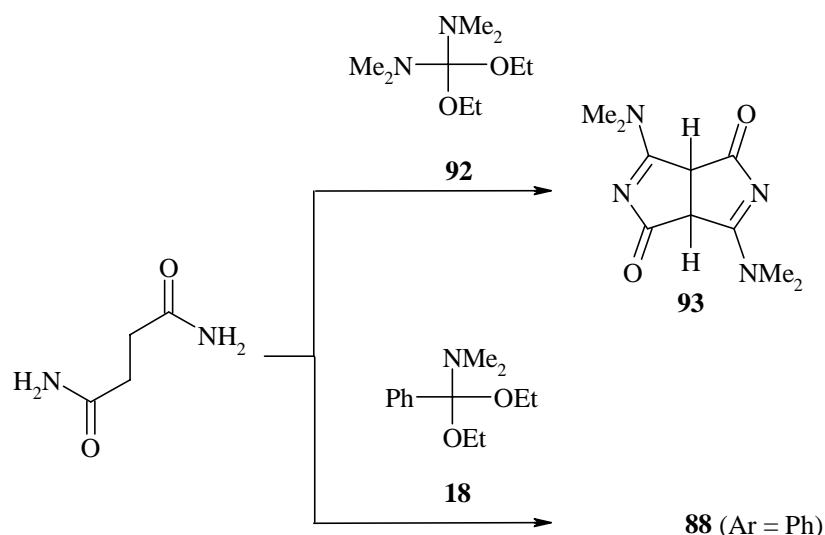
## 2 1,4-Bis(dimethylamino)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole

### 2.1 Literaturübersicht

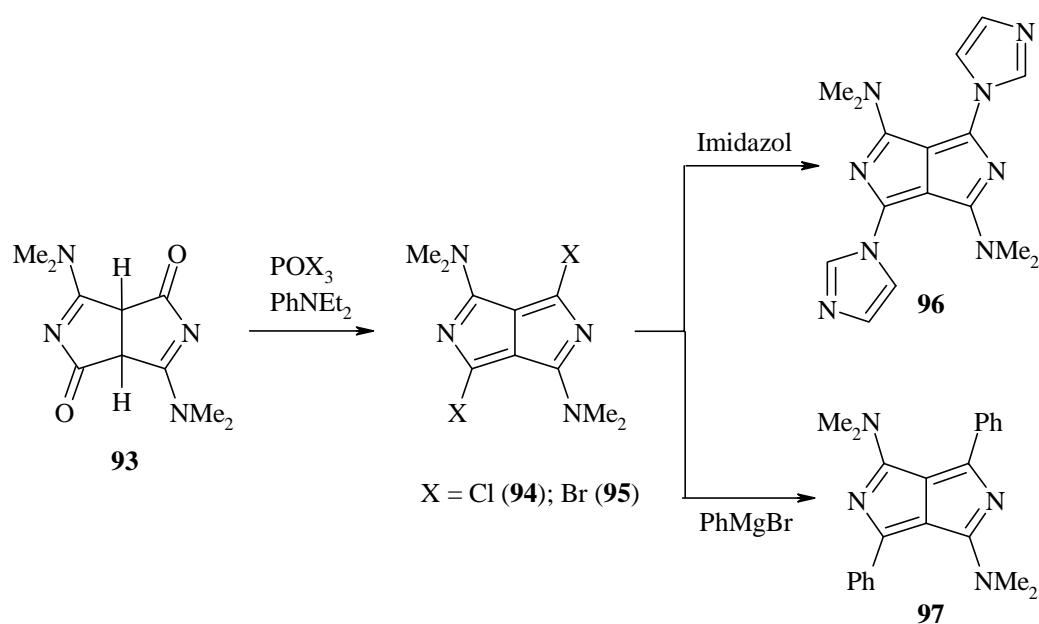
Die ersten stabilen Diazapentalene wurden 1987 von F. Closs und R. Gompper hergestellt.<sup>[38][117][118]</sup> Durch Umsetzung der im ersten Teil dieser Arbeit behandelten 3,6-Diaryl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione **88** mit Silylierungsmitteln erhielt Closs das O-silylierte 2,5-Diazapentalen **89**. Die durch die Ciba-Geigy-AG<sup>[119]</sup> und unabhängig davon durch Closs<sup>[117]</sup> durch Reaktion von Phosphorpentasulfid mit **88** zugänglichen Thione **90** reagieren mit Alkylierungsmitteln zu S-alkylierten 2,5-Diazapentalenen **91**.



Der zweite von Closs und Gompper entdeckte Syntheseweg ähnelt deren Pyrrolopyrroldion-Synthese, die in Kapitel 1.1.1 vorgestellt wurde. Bei dieser Reaktion entsteht durch Variation des C1-Bausteins - Tetramethylharnstoffdiacetal<sup>[39]</sup> **92** statt *N,N*-Dimethylbenzamid-diethylacetal **18** - 3,6-Bis(dimethylamino)pyrrolo[3,4c]pyrrol-1,4-(3aH, 6aH)-dion **93** aus Bernsteinsäurediamid. Anders als DPP liegt **93** als farbloses Imin-Tautomer vor.



Durch Halogenierung mit Phosphorylhalogeniden in Gegenwart von Diethylanilin entstehen aus **93** die farbigen Dihalogen-bis-dimethylaminopyrrolopyrrole **94**<sup>[117]</sup> und **95**<sup>[120]</sup>, die von Closs und später von B. Virnekäs mit Stickstoff- und Kohlenstoffnucleophilen umgesetzt wurden.



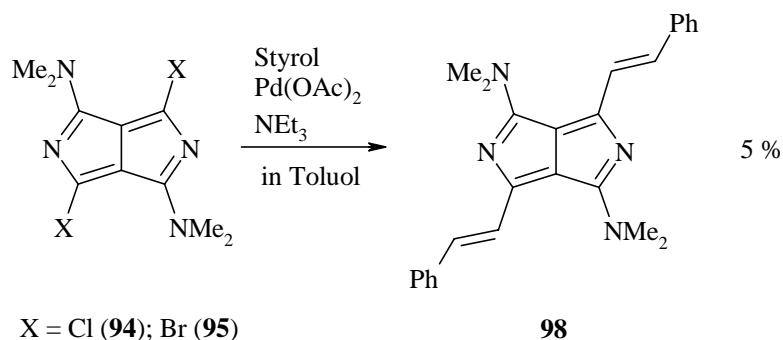
### 2.1.1 Eigenschaften und Verwendung der 2,5-Diazapentalene

Der Stickstoff-freie Grundkörper Pentalen, der bisher nur massenspektroskopisch nachgewiesen wurde, hat antiaromatischen Charakter.<sup>[121][122]</sup> Die 1,4-Diamino-2,5-diazapentalene wurden ursprünglich synthetisiert als Modellverbindungen für die Theorie der Stabilisierung antiaromatischer Verbindungen durch Donor-/Akzeptorsubstitution. Closs beschrieb erstmals die Fluoreszenz der Amin substituierten Pyrrolopyrrole und Virnekäs stellte die grundsätzliche Eignung von **96** für die Verwendung als Fluoreszenzmarker fest. **96** ist in wässriger Lösung stabil, reagiert aber mit Aminosäuren, Proteinen sowie mit

Verbindungen mit Thiofunktion wie Glutathion und fluoresziert nach einer solchen Reaktion mit veränderter Frequenz.

## 2.2 Syntheseziel II

Die Dihalogen-bis-dimethylaminopyrrolopyrrole **94**<sup>[117]</sup> und **95**<sup>[120]</sup> reagieren unter Heckbedingungen<sup>[82]</sup> – wie Virnekäs<sup>[120]</sup> gezeigt hat – mit Styrol zum Phenylvinyl substituierten Pyrrolopyrrol **98**. Die Ausbeute liegt allerdings bei nur 5%.



Wegen dieser grundsätzlichen Eignung von **94** und **95** für Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen, schien es lohnenswert die im ersten Teil dieser Arbeit verwendeten Kupplungsmethoden auch auf das 1,4-Dimethylaminopyrrolopyrrol-System anzuwenden und die Substituenteneinflüsse auf Absorption und Fluoreszenz zu studieren. Eventuelle Substituenteneinflüsse sollten sich deutlich bemerkbar machen, da die neu einzuführenden Reste direkt mit dem Pyrrolopyrrol-Heterocyclus verknüpft wären.

## 2.3 Aryl substituierte 1,4-Dimethylaminopyrrolopyrrole

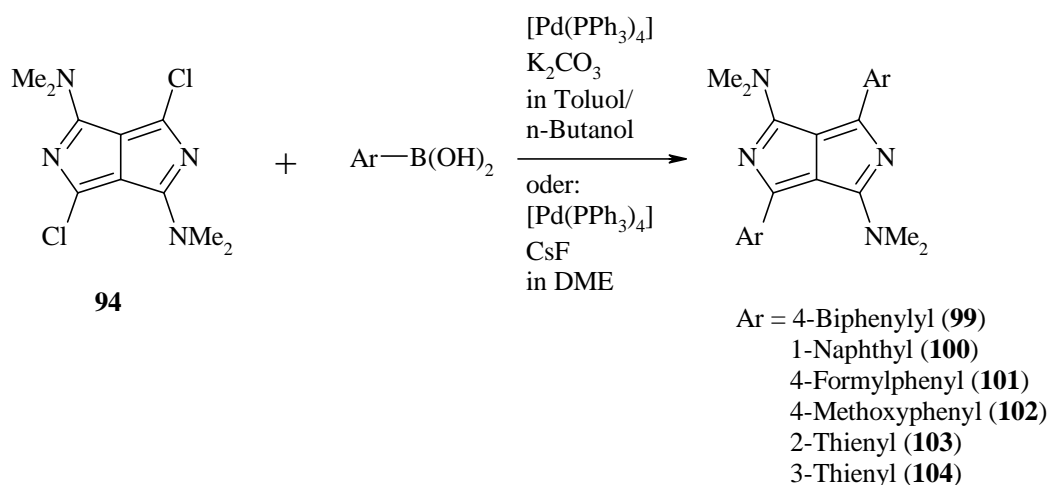
Zur Verknüpfung von unterschiedlichen, substituierten Arylresten mit dem 2,5-Diazapentalen-System wurde die Suzuki-Reaktion eingesetzt (siehe 1.5.2). Bei dieser Reaktion ist meist die oxidative Addition des Halogenids an den Palladiumkomplex der Geschwindigkeits bestimmende Schritt. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt in der Reihe



Aus diesem Grund wurde zuerst versucht die Bromverbindung **95** mit Boronsäuren zu kuppeln. Der Temperaturbereich, in dem **95** unter Suzuki-Bedingungen reagiert, erwies sich jedoch als sehr schmal. So kommt es bei 50 °C in DMF mit Natriumcarbonat als Base und Tetrakis(triphenyl)palladium als Katalysator zu keiner Reaktion, während bei 80 °C nach einigen Stunden Zersetzung eintritt. Andere Lösungsmittel (DME, Toluol/*n*-Butanol) und Basen (Triethylamin) brachten keine besseren Ergebnisse.

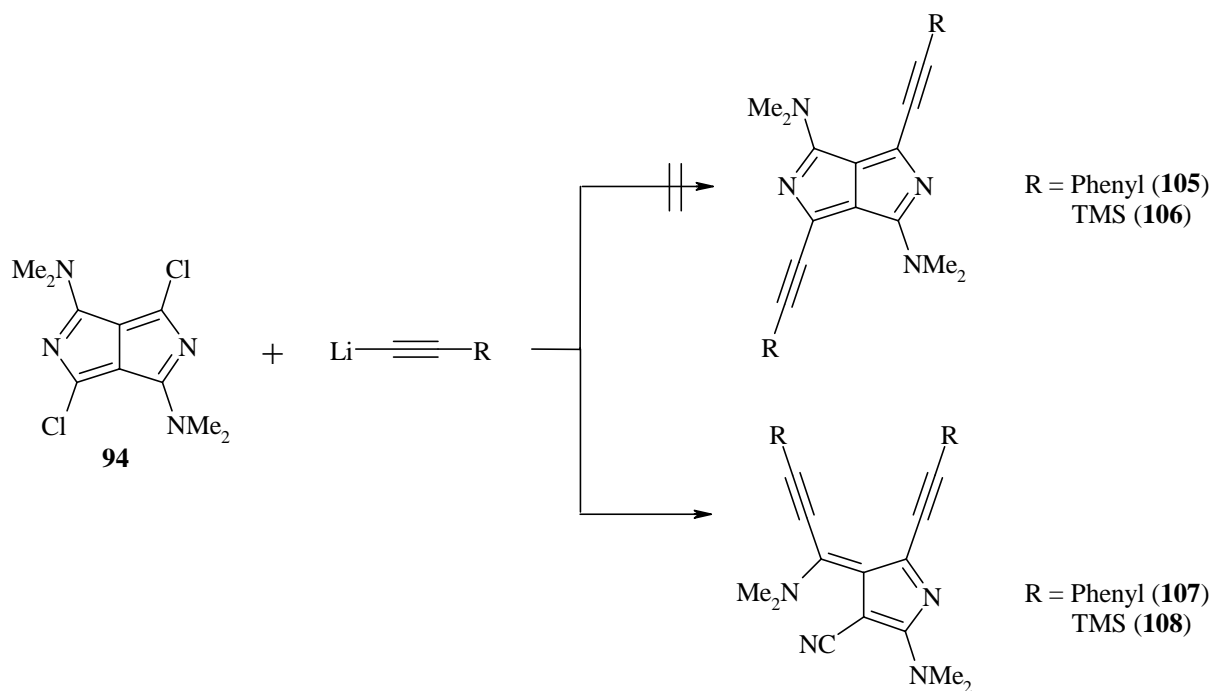


Daher wurde die weniger reaktive Chlorverbindung **94** eingesetzt, die allerdings unter Standardbedingungen für die Suzuki-Reaktion (Tetrakis(triphenyl)palladium, 2 N K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, DME) so unreaktiv ist, dass auch nach drei Tagen Reaktionszeit mit 4-Formylboronsäure das gewünschte Produkt nur durch MS-Spektroskopie neben viel Edukt nachweisbar ist. Durch die Verwendung eines höher siedenden Toluol/n-Butanol-Lösungsmittelgemisches (1:1) gelingt die Reaktion mit verschiedenen Boronsäuren in Ausbeuten von 22-80%. Führt man die Reaktion unter basenfreien Bedingungen<sup>[65]</sup> mit Cäsiumfluorid durch, sind zwar keine höheren Ausbeuten möglich, allerdings entstehen weniger Nebenprodukte. Dadurch ist eine leichtere Reinigung möglich. Das 1-Naphthyl substituierte 1,4-Diaminopyrrolopyrrol **100** konnte nur unter diesen Bedingungen analysenrein isoliert werden.

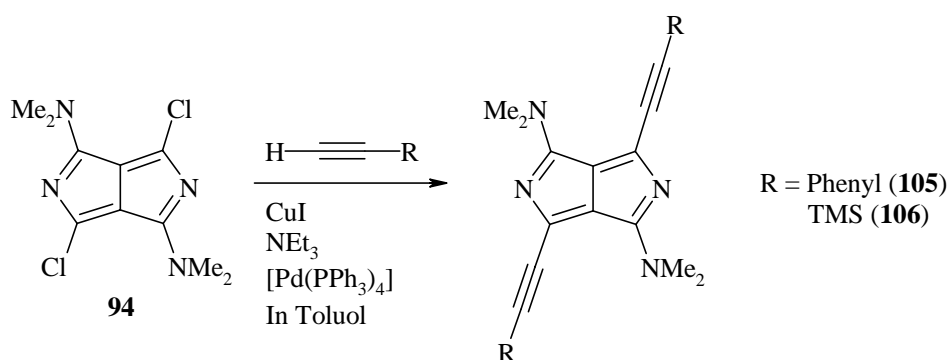


## 2.4 Alkynyl substituierte 1,4-Dimethylaminopyrrolopyrrole

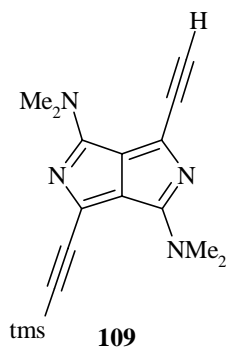
Bereits von Virnekäs wurde die Synthese von Alkynyl substituierten 1,4-Dimethylaminopyrrolopyrrolen versucht.<sup>[120]</sup> Dazu wurde **94** mit den Lithiumsalzen von Trimethylsilylacetylen bzw. von Phenylacetylen zur Reaktion gebracht. Diese starken Nucleophile führen allerdings nicht zu den gewünschten Additionprodukten **105** bzw. **106**, sondern sie bewirken eine Ringöffnung zu den isomeren Azafulvenderivaten **107** bzw. **108**.



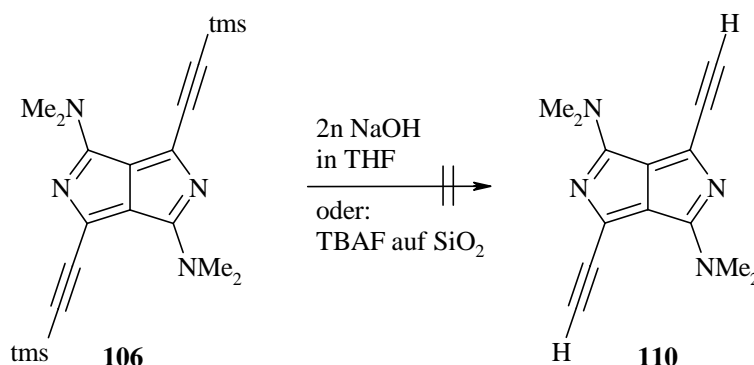
Zur Einführung von Alkynyl-Resten muss im Fall der 1,4-Diketopyrrolopyrrole der Umweg über die Stille-Kupplung besprochen werden (siehe 1.7). Unter den Bedingungen der Sonogashira-Reaktion<sup>[85]</sup> gelingt die Synthese von **105** und **106** direkt, wenn auch in schlechten Ausbeuten von 18% bzw. 9%.



**105** und **106** sind zwar in festem Zustand stabil, in Lösung jedoch sehr empfindlich, was die schlechten Ausbeuten nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erklärt. Als Nebenprodukt kann bei der chromatographischen Reinigung von **106** das einfach entschützte Alkin **109** in geringer Menge isoliert und durch MS-Spektroskopie charakterisiert werden.



Das vollständig entschützte Alkin **110** ist so empfindlich, dass es in THF weder durch Desilylierung mit 2 N Natriumhydroxid-Lösung noch durch Tetrabutylammoniumfluorid isoliert werden kann.



### 2.4.1 Spektroskopische Daten der Verbindungen 99-106

Pentalen gehört zu den nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen (KW<sub>s</sub>). Teilt man die konjugierten Atomen in zwei Gruppen, wird es immer direkte Verknüpfungen zwischen Atomen der selben Gruppe geben. Bei alternierenden KW<sub>s</sub> berühren sich Atome der selben Gruppe nicht (siehe Abb. 55).<sup>[57]</sup> Die bindenden und die nichtbindenden Orbitale von alternierenden KW<sub>s</sub> treten in Paaren auf, wobei für jedes bindende Orbital mit der Energie  $-E$  ein nichtbindendes Orbital mit der Energie  $+E$  existiert. Bei nichtalternierenden KW<sub>s</sub> sind die Energien der bindenden und der nichtbindenden Orbitale nicht gleich. Die Berechnung der Orbitalenergien ist komplizierter und unzuverlässiger.



Abb. 55 Naphthalin gehört zu den alternierenden Kohlenwasserstoffen, Pentalen zu den nichtalternierenden.

Die PPP-SCF-Berechnungen der Absorptionsmaxima der Verbindungen **99-106** korrelieren sehr schlecht mit den experimentell bestimmten Daten. Die berechneten Werte liegen zwischen 66 nm und 162 nm über den Messwerten. Die qualitative Erklärung von Substituenteneinflüssen durch die Wirkung von Donor-/Akzeptoreffekten auf die Grenzorbitale ist allerdings möglich. Nach den Rechnungen wird das längstwellige Absorptionsmaximum durch den HOMO-1/LUMO-Übergang bestimmt. Akzeptorreste in 3,6-Stellung senken die Energie des LUMO ab und beeinflussen die Energie des HOMO-1 nur gering. Deswegen sollten Akzeptorreste eine längerwellige Absorption bewirken als

Donorreste (siehe Abb. 56). Tatsächlich absorbiert das 4-Formylphenyl substituierte Pyrrolopyrrol **101** 33 nm längerwellig als die 4-Methoxy substituierte Verbindung **102** (siehe Tab. 18).

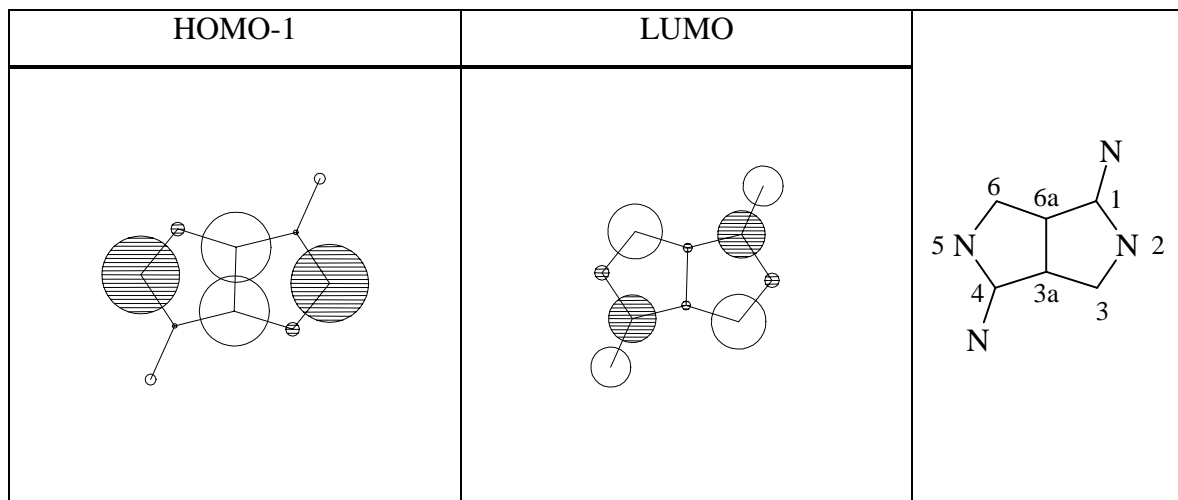
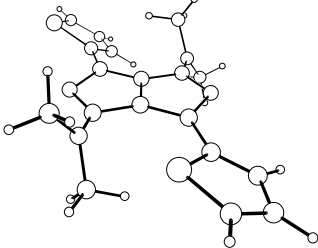
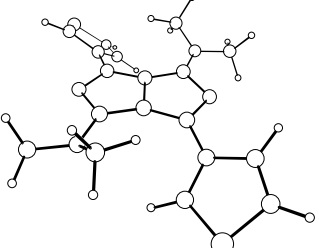


Abb. 56 Grenzorbitale des 1,4-Diamino-2,5-Diazapentalens

Dementsprechend sollte das 2-Thienyl substituierte Pyrrolopyrrol **103** kürzerwellig absorbieren, als das 3-Thienyl substituierte **104**. Thiophen weist in 2-Stellung eine höhere Elektronendichte auf (d.h. es wirkt als besserer Donor). Das zeigt sich auch daran, dass Thiophen mit Elektrophilen fast ausschließlich in 2,5-Stellung reagiert.<sup>[123]</sup> Die experimentellen Daten zeigen allerdings, dass **103** 39 nm längerwellig absorbiert als **104**. Eine Erklärung ist wahrscheinlich die unterschiedliche sterische Beeinflussung der benachbarten Dimethylamino-Gruppe durch einen 2- oder 3-Thienyl-Rest.

|   |  |
|---|--|
|  |  |
| <b>103</b>  | <b>104</b>   |
| $\theta^a$  | 68°/62°  |
| $\theta^b$  | 32°/21°  |

a) Verdrillung der Dimethylamino-Gruppen gegenüber der Pyrrolopyrrol-Ebene; b) Verdrillung der Thiophenringe

Abb. 57 Die AM1-optimierten Strukturen von **103** und **104**

Die AM1-optimierte Struktur von **103** zeigt, dass die Amino-Gruppe um  $68^\circ$  bzw.  $62^\circ$  aus der Pyrrolopyrrol-Ebene herausgedreht ist, während der 3-Thienyl-Rest von **104** die Amino-Gruppe nur um  $34^\circ$  bzw.  $23^\circ$  aus der Ebene drängt (siehe Abb. 57). Dadurch wirkt die Amino-Gruppe in **103** als schwächerer Donor als in **104**. Das LUMO von **103** wird abgesenkt, während aufgrund der kleinen Orbitalkoeffizienten der C-Atome 1 und 4 im HOMO-1 die Energie dieses Orbitals nur gering beeinflusst wird. Ein Beleg für diese Annahme sind die ähnlichen Emissionsfrequenzen von **103** und **104**, die durch eine Planarisierung im angeregten Zustand erklärt werden können.

Durch die unterschiedliche Verdrillung von 1-Naphthyl- und 4-Biphenyl-Rest gegenüber dem Pyrrolopyrrol-Heterocyclus können auch die Absorptions- und Emissionsdaten von **99** und **100** erklärt werden. Aufgrund des größeren  $\pi$ -Systems sollte das 1-Naphthyl substituierte **100** längerwellig absorbieren als das 4-Biphenyl substituierte **99**. Tatsächlich absorbiert aber **99** 26 nm längerwellig. Wieder geben die AM1-optimierten Strukturen dieser Verbindungen einen Hinweis auf die mögliche Ursache:

- Die 1-Naphthyl-Reste sind um  $78^\circ$  aus der Pyrrolopyrrol-Ebene gedreht. Dadurch können die Dimethylamino-Gruppen einen Winkel von nur  $8^\circ$  zum Grundgerüst einnehmen (siehe Abb. 58).
- Der 4-Biphenyl-Substituent von **99** ist nur um  $47^\circ$  gegenüber der Pyrrolopyrrol-Ebene verdrillt, während die Aminogruppen einen Winkel von  $25^\circ$  einnehmen.

Einerseits wirken die Aminogruppen der Verbindung **100** als bessere Donoren. Andererseits ist die Konjugation des 1-Naphthyl-Restes mit dem Grundkörper wegen der starken Verdrillung eingeschränkt. Die Absorption wird dadurch kurzweilig verschoben. Durch die im angeregten Zustand erfolgende Planarisierung entfallen diese Effekte. Tatsächlich fluoresziert **100** 23 nm längerwellig als **99**.

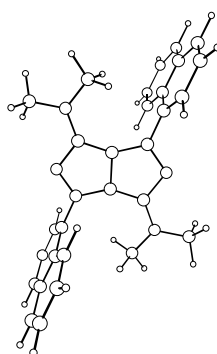
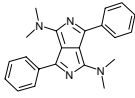
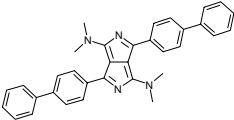
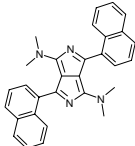
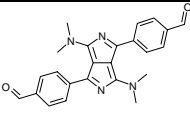
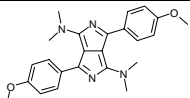
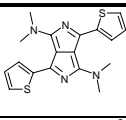
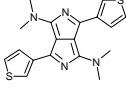
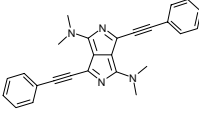
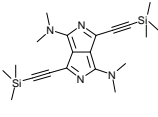


Abb. 58 Die AM1-optimierte Struktur von **100** zeigt, dass die Naphthalinreste um  $78^\circ$  aus der Pyrrolopyrrol-Ebene herausgedreht sind.

Besonders deutlich wird der Einfluss der Verdrillung der Substituenten auf Absorption und Fluoreszenz bei den Alkynyl substituierten Pyrrolopyrrolen **105** und **106**. Die Verknüpfung der Phenylringe von **105** mit dem Heterocyclus über sterisch nicht sehr anspruchsvolle Alkinbrücken bewirkt, dass die Phenylring-Ebene laut AM1-Rechnung nur um  $8^\circ$  gegenüber der Pyrrolopyrrol-Ebene verdrillt ist. Dadurch ist eine gute Konjugation der  $\pi$ -Elektronen über das ganze Molekül möglich. Als Vergleichsverbindung bietet sich das Biphenyl substituierte **99** an. Hier sind die Phenylringe um  $47^\circ$  gegenüber dem Grundkörper und  $40^\circ$  gegeneinander verdrillt. Die unterschiedlich stark ausgeprägte Konjugation der Substituenten mit dem Pyrrolopyrrol-System kann ein Grund dafür sein, dass **105** 81 nm längerwellig absorbiert als **99**. Als weitere Ursache für die längerwellige Absorption von **105** kommt die höhere Elektronegativität eines sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms in Frage. Wie schon erläutert, bewirken Akzeptoren in 3,6-Stellung eine bathochrome Verschiebung der Absorption.

Wegen der Planarisierung im angeregten Zustand nähern sich die Fluoreszenzwellenlängen aneinander an. **105** fluoresziert aber immer noch 23 nm längerwellig als **99**. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich beim Vergleich des Phenyl substituierten Pyrrolopyrrols **97**<sup>[117]</sup> mit dem Trimethylsilyl substituierten Pyrrolopyrrol **106**, das 87 nm längerwellig absorbiert als **97**. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der 1,4-Dimethylaminopyrrolopyrrole sind sehr niedrig (1-8%). Im protischen Lösungsmittel Ethanol, in dem die Fluoreszenz subjektiv deutlich stärker erscheint, war keine Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten möglich, da die als Standard dienende Vergleichsverbindung in Ethanol unlöslich ist. Die Aktivierung der Fluoreszenz in protischen Lösungsmitteln ist auch bei anderen Stickstoffheterocyclen (z.B. Phenazin<sup>[124]</sup>, Adenin<sup>[125]</sup>, Purin<sup>[126]</sup>) bekannt. Begründet wird dies damit, dass bei diesen Systemen in weniger protischen Lösungsmitteln der längstwellige Übergang durch einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bestimmt wird und  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustände aufgrund ihrer langen Lebensdauer meist strahlungslos deaktiviert werden. In protischen Lösungsmitteln werden die nichtbindenden Elektronenpaare blockiert und ein  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bestimmt die Absorption und die Fluoreszenz.

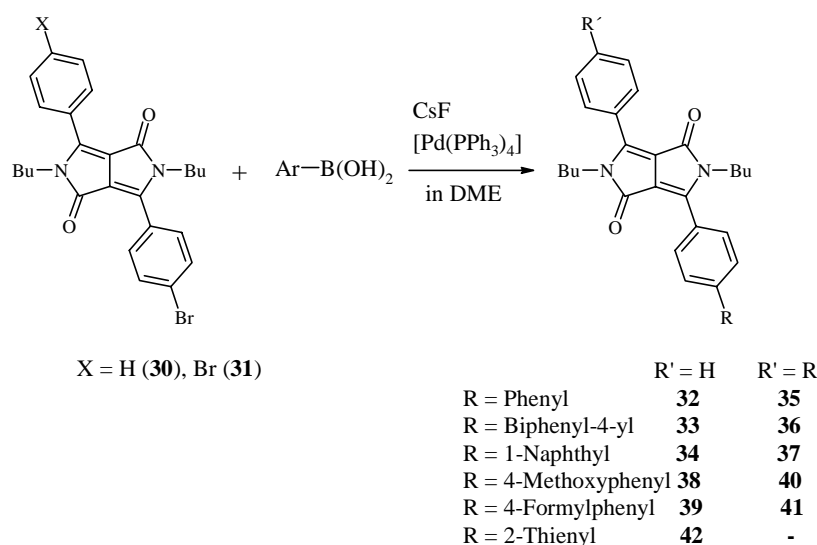
Tab. 18 Die Absorptions- und Emissions-Daten der Verbindungen **99-106** (gemessen in Chloroform)

| Nr.                        | Struktur  | Abs. <sup>a)</sup><br>[nm] | $\epsilon^b)$ | Flu. <sup>c)</sup><br>[nm] | $\Delta\lambda^d)$<br>[nm] | $\Phi^e)$<br>[%] |
|----------------------------|---|----------------------------|---------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| <b>97</b> <sup>[117]</sup> |    | 508                        | 16980         | -                          | -                          | -                |
| <b>99</b>                  |    | 529                        | 17420         | 599                        | 70                         | 8                |
| <b>100</b>                 |    | 503                        | 17450         | 622                        | 119                        | 2                |
| <b>101</b>                 |    | 551                        | 13300         | 603                        | 52                         | 2                |
| <b>102</b>                 |   | 518                        | 17340         | 610                        | 92                         | 3                |
| <b>103</b>                 |  | 553                        | 16900         | 590                        | 37                         | 2                |
| <b>104</b>                 |  | 514                        | 15170         | 585                        | 71                         | 1                |
| <b>105</b>                 |  | 610                        | 32810         | 622                        | 12                         | 7                |
| <b>106</b>                 |  | 595                        | 30550         | 602                        | 7                          | -                |

a) Absorption; b) Absorptionskoeffizient; c) Fluoreszenz; d) Stokes-Shift; e) Fluoreszenzquantenausbeute, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 1.00$  in Chloroform; f) in Acetonitril

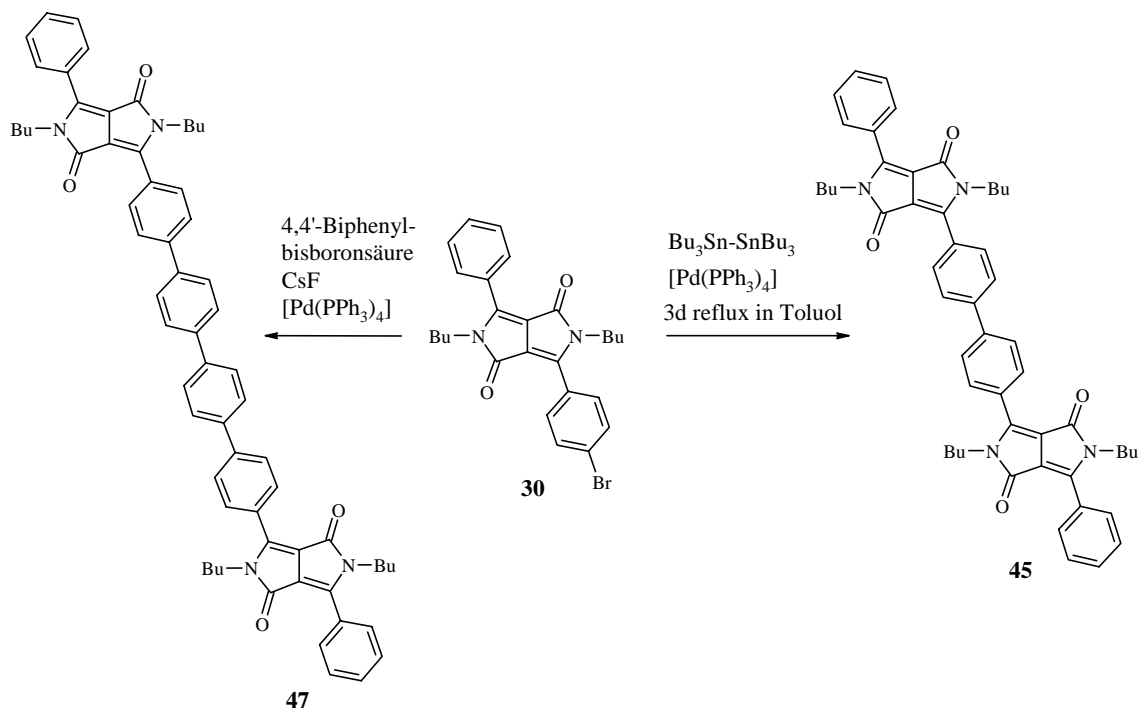
## C Zusammenfassung

1. Durch eine basenfreie Variante der Suzuki-Reaktion gelingt es neue Aryl und Heteroaryl substituierte Pyrrolopyrrol-1,4-dione herzustellen, die durch *N*-Butylgruppen in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

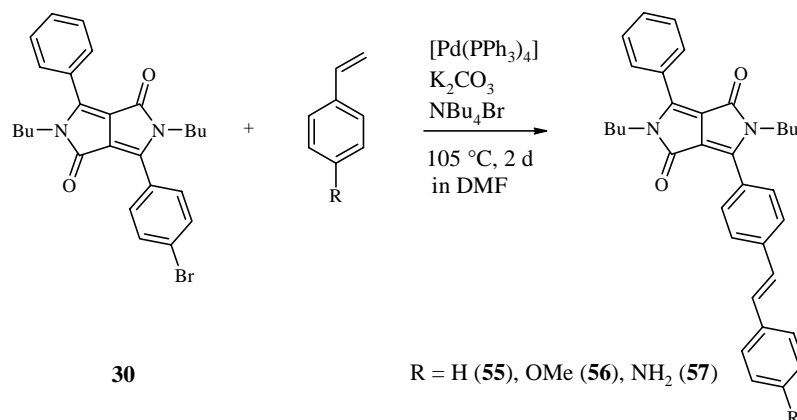


- 1.1. Die neuen Farbstoffe zeichnen sich im Vergleich zum methylierten DPP-Grundkörper **24** durch höhere Stokes-Shifts (26-51%) bei guten Fluoreszenzquantenausbeuten (78-89%) aus.
- 1.2. Anhand von Röntgen-Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **38** und **41** kann der Einfluss von Packungseffekten auf die Festkörperfluoreszenz untersucht werden. Dabei zeigt sich, dass in der Packung von **41** die DPP-Chromophore relativ isoliert vorliegen. Die Anordnung in parallelen Doppelschichten in der Packung von **38** macht  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren möglich, die zu einer bathochromen Verschiebung der Festkörperfluoreszenz führen.
2. In einer Eintopf-Reaktion kann durch Stannylierung mit Hexabutyldizinn und anschließende Stille-Reaktion die dichromophore Verbindung **45** in kleinen Ausbeuten hergestellt werden. Als Vergleichsverbindung wird die dichromophore Verbindung **47** durch Suzuki-Reaktion von **30** mit 4,4'-Biphenylbisboronsäure synthetisiert.

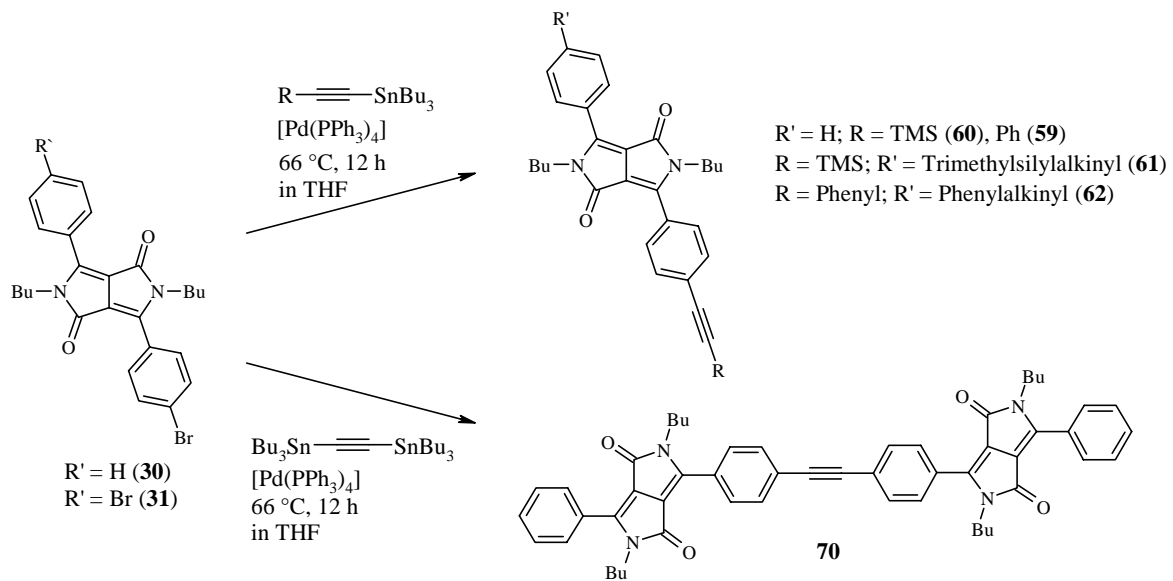




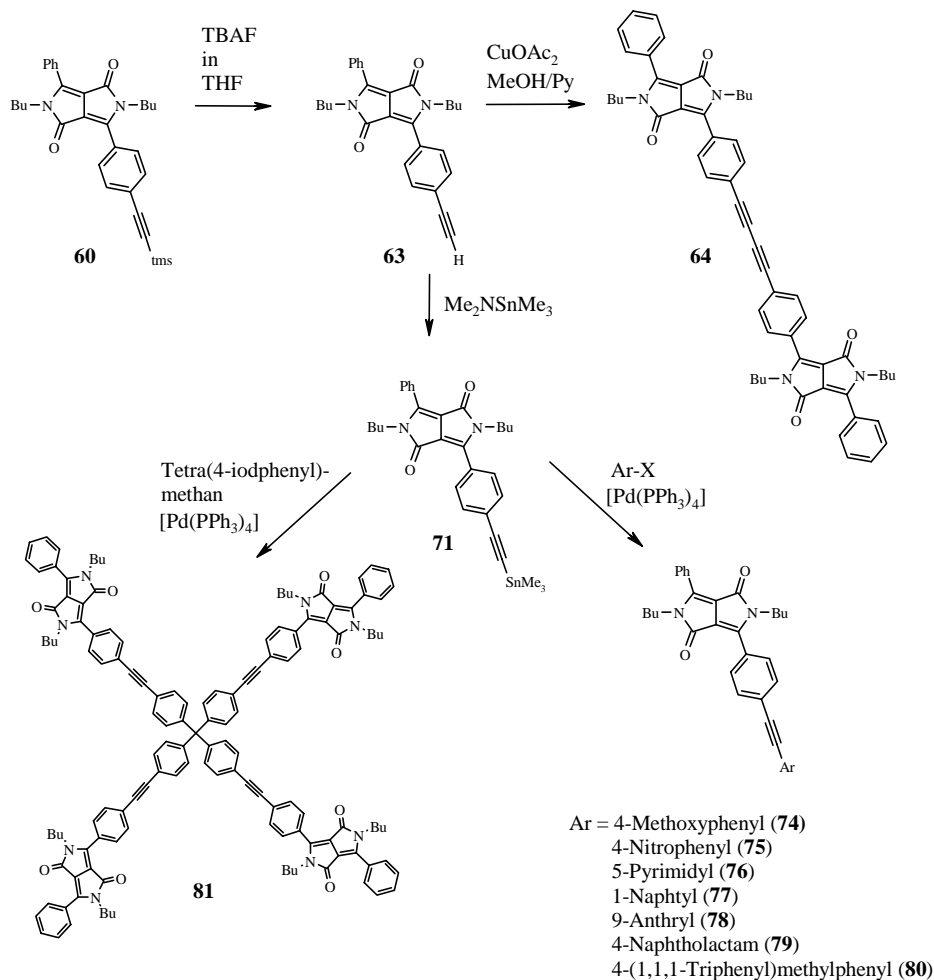
- 2.1. Das unerwartete Absorptions- und Emissionsverhalten des Dichromophors **45** kann durch das Modell der Excitonenkopplung erklärt werden.
3. Durch die Verwendung von stöchiometrischen Mengen Tetrabutylammoniumbromid als Halogenidquelle zur Stabilisierung des Palladium-Katalysators gelingt die Umsetzung des Brom substituierten Pyrrolopyrrols **30** mit verschiedenen Styrolderivaten zu *trans*-Alkenyl substituierten DPP-Farbstoffen (Heck-Reaktion).



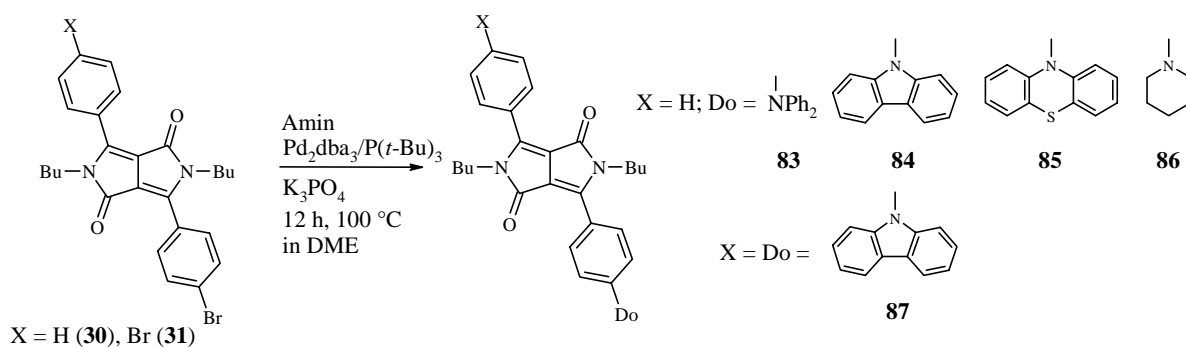
- 3.1. Die um eine Phenylvinyl-Einheit erweiterten Pyrrolopyrrole **55-57** zeigen große Stokes-Shifts bei mäßigen bis guten Fluoreszenzquantenausbeuten (47-78%).
- 3.2. Durch die freie Aminfunktion ist Verbindung **57** grundsätzlich als Fluoreszenzmarker für Immunoassays geeignet.
4. Alkynyltrialkylstannane reagieren mit **30** oder **31** unter Palladium-Katalyse zu Alkynyl substituierten DPP-Farbstoffen (Stille-Reaktion).



4.1. Das durch Desilylierung von **60** zugängliche Alkin **63** kann oxidativ zum Dichromophor **64** dimerisiert werden oder mit Dimethylaminotrimethylzinn stannyliert werden. Das Stannan **71** ermöglicht die Verknüpfung des DPP-Chromophors über eine Alkin-Bücke mit vielen Halogenaryl-Verbindungen unter sehr milden Bedingungen.

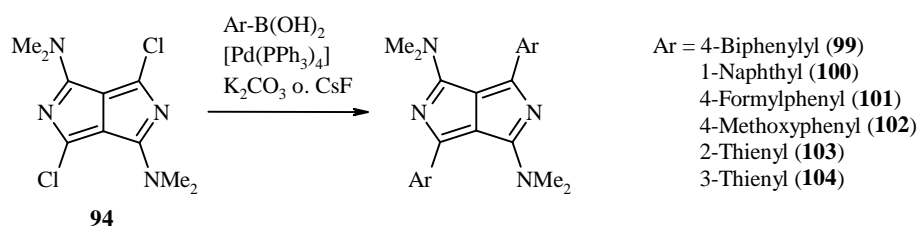


- 4.2. Die Alkynyl substituierten Pyrrolopyrrole zeigen große Stokes-Shifts bei mäßigen bis sehr guten Fluoreszenzquantenausbeuten (52-92%). **74** weist mit 81 nm den größten Stokes-Shift aller für diese Arbeit hergestellten und auch aller literaturbekannten Pyrrolopyrrol-1,4-dione auf.
- 4.3. Die über verschieden lange Alkin-Brücken verknüpften Dichromophore **64** und **70** zeichnen sich durch große langwellige Verschiebung der Absorption und der Emission gegenüber dem methylierten DPP-Grundkörper **24** aus.
- 4.4. Unter dem Aspekt der verminderten Aggregations- und Kristallisationsneigung wird der Tetraphenylmethan-Rest mit dem Pyrrolopyrrol-Chromophor verknüpft. Während das symmetrisch aufgebaute vierfach DPP substituierte Tetraphenylmethan **81** gut kristallisiert, zeigt die einfach DPP substituierte Verbindung **80** die erwartete schlechte Kristallisation.
- 4.5. Es wurde eine Zweischicht-OLED mit **59** als Emitter gebaut, die eine intensive orangefarbene Emission aufweist.
5. Durch die Palladium-katalysierte Aminierung nach Buchwald und Hartwig können verschiedene aliphatische und aromatische Amine mit dem Pyrrolopyrrol-1,4-dion-Chromophor verknüpft werden. Als effektivstes Katalysator/Basen-System erweist sich  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$  und Kaliumphosphat.

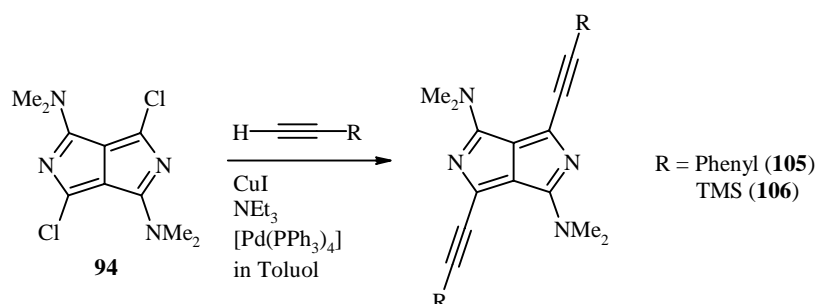


- 5.1. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **83**, **85** und **86** zeigen, dass diese Amine im selben Bereich oxidiert werden wie die im OLED-Bereich häufig verwendeten Lochleiter NPD und  $\beta$ -TPD. Die Reduzierbarkeit liegt in einem Bereich, der den Einsatz einer Aluminium- statt einer empfindlichen Calciumkathode in OLEDs möglich erscheinen lässt.
- 5.2. Aufgrund der Donorstärke der Aminosubstituenten weisen die Amine **83-87** in der Absorption und Emission große bathochrome Verschiebungen gegenüber dem methylierten DPP-Grundkörper **24** auf.
- 5.3. Mit 95% zeigt das zweifach Carbazol substituierte Pyrrolopyrrol **87** die höchste Fluoreszenzquantenausbeute aller für diese Arbeit hergestellten Verbindungen.

- 5.4. Die niedrige Fluoreszenzquantenausbeute des Phenothiazinyl substituierten Pyrrolopyrrols **85** von 12% in Chloroform, die im polareren Lösungsmittel Methylenechlorid auf 6% abnimmt, weist auf einen Photoelektronentransfer (PET) vom elektronenreichen Phenothiazin auf den Elektronenakzeptor Pyrrolopyrrol-1,4-dion hin.
- 5.5. Das aliphatisch substituierte Amin **86** wird in einem Essigsäure/2 N Schwefelsäure-Gemisch protoniert. Dadurch verschieben sich Absorption und Emission hypsochrom um ca. 40 nm.
- 5.6. **84** und **87** bilden in Essigsäure H-Aggregate aus. Darauf deuten die in Essigsäure um ca. 20 nm hypsochrom gegenüber den Messungen in Chloroform verschobenen Absorptionswellenlängen bei unveränderter Fluoreszenz hin. Die in Essigsäure unveränderte Fluoreszenz kann durch die Emission isolierter Einzelmoleküle erklärt werden. H-aggregierte Moleküle zeigen keine Fluoreszenz.
6. Unter den Bedingungen der Suzuki-Reaktion kann das Dichlor substituierte 1,4-Dimethylaminopyrrolopyrrol **94** mit Arylboronsäuren zu den Aryl substituierten Dimethylaminopyrrolopyrrolen **99-104** umgesetzt werden.



- 6.1. Die unterschiedlichen Absorptions- und Emissionseigenschaften von **99-104** können durch den Donor/Akzeptor-Einfluss der Arylreste auf die Grenzorbitale des Dimethylaminopyrrolopyrrols nicht vollständig erklärt werden. Erst durch die Berücksichtigung der Verdrillung der Arylreste gegenüber dem Pyrrolopyrrol-Chromophor (aus AM1-optimierten Strukturberechnungen) können die spektroskopischen Daten gedeutet werden.
7. Phenylacetylen und TMS-Acetylen reagieren unter Palladium-Katalyse in Gegenwart von Kupfer(I)iodid und Triethylamin zu den Alkynyl substituierten Dimethylaminopyrrolopyrrolen **105** und **106** (Sonogashira-Reaktion).



7.1. Die geringen Stokes-Shifts von **105** und **106** können auf die – nach AM1-Rechung – planare Geometrie dieser Verbindungen im Grundzustand zurückgeführt werden.

## D Experimenteller Teil

- $^1\text{H}$  NMR-Spektren:** Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker ARX 300 (300 MHz), Bruker AMX 600 (600 MHz). Alle  $^1\text{H}$  NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.
- $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren:** Bruker ARX 300 (75 MHz), Varian VXR 400 (100 MHz). Alle  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.
- IR-Spektren:** Perkin-Elmer 125, Bruker IFS 45.
- UV/VIS-Spektren:** Zeiss DMR 10, Perkin-Elmer Lambda 3, Perkin-Elmer Lambda 16, Bruins Instruments Omega 20.
- Schmelzpunkte:** Büchi SMP-20, Reichert Thermovar. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.
- Elementaranalysen:** Mikrochemisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Röntgen-Kristallstrukturanalysen:** Röntgen-Kristallstrukturanalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilian-Universität München mit einem ENRAF-NONIUS CAD4-Einkristall-Diffraktometer von Dr. K. Polborn und K. Zeitler durchgeführt.
- Fluoreszenzspektren:** Perkin-Elmer LS 50 B und Perkin-Elmer FS 3000.
- Fluoreszenzquantenausbeuten:** siehe Lit. [<sup>127</sup>]

## Massenspektren:

Das MS-System bestand aus einem MAT 95Q Sektorfeld-Quadrupol Hybridgerät (Finnigan MAT, Bremen, Deutschland) mit kombinierter EI/CI-Quelle und Datensystem ICIS II. Im EI-Modus betrug die Quelltemperatur 200 °C und die Elektronenenergie 70 eV. Die Auflösung (10% Tal) wurde auf größer 1000 und für Hochauflösungsmessungen (HR-MS) auf 5000 eingestellt. Bei einer Scanrate von 1, 2 bzw. 3 s/Dekade umfaßt der Massenbereich 40-740, 40-1540 bzw. 40-3040 u. EI-Direktproben wurden auf den Platinfaden einer DCI-Schubstange aufgetragen und von 20 °C bis 800 °C mit einer Rate von 60 Grad/min geheizt. (DIP/DIE). FAB-Proben wurden auf ein Strahl-Target in 2-Nitrobenzylalkohol-, Glycerin- oder Thioglycerin-Matrix gelöst und mit einem Cs<sup>+</sup>-Ionenstrahl von 20 kV ionisiert (DIP/FIB).

## Cyclovoltammetrie:

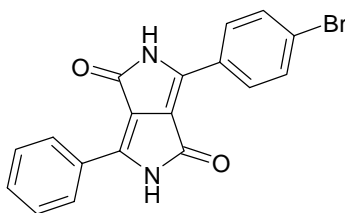
Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem Mikro-Cell-Kit und einem Potentiostaten Modell 263 A von EG & G durchgeführt. Die Versuche erfolgten unter Argonatmosphäre in 0.1 molarer Lösung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in getrocknetem, entgastem Methylenchlorid. Es wurde eine Platinscheibenelektrode als Arbeitselektrode und ein Platindraht als Gegenelektrode verwendet. Eine Ag/AgCl-Elektrode diente als Referenzelektrode. Die Eichung erfolgte nach jeder Messung gegen Ferrocen. Das Fc/Fc<sup>+</sup>-Potential wurde gleich +0.35 V gesetzt. Die Konzentration der zu messenden Substanz betrug etwa 10<sup>-4</sup> mol/l.

## Allgemeine experimentelle Hinweise:

Alle Experimente mit sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter N<sub>2</sub>-Schutzgas durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>[128]</sup> getrocknet. Zur Elementaranalyse wurden Festkörper im Vakuum bei einer Maximaltemperatur von 50 °C unterhalb ihres Schmelzpunktes getrocknet. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. Ausgangsverbindungen, für die keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben wurden, sind im Handel erhältlich. Die präparativen Trennungen mittels Säulenchromatographie wurden in Glassäulen mit eingesetzter Frittenplatte (40 × 2.5 cm bzw. 100 × 5 cm), gepackt mit Kieselgel 60 (0.063-0.200 mm) der Firma Merck, durchgeführt. Für die Dünnschichtchromatogramme wurden

DC-Plastikfolien der Firma Merck (Kieselgel, 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.2 mm) als stationäre Phase verwendet.

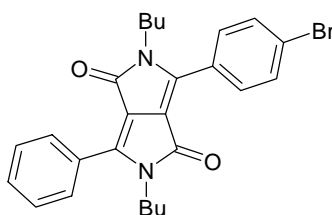
### 1. 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (30H)<sup>[37]</sup>



Natrium (2.04 g, 88.7 mmol) wurde in siedendem *t*-Amylalkohol (250 ml), versetzt mit Sulfobernsteinsäure-bis-ethylhexylester (20 mg), gelöst. Brombenzonnitril (18.3 g, 101 mmol) wurde schnell in einer Portion, 3-Ethoxycarbonyl-2-phenyl-2-pyrrolin-5-on<sup>[37]</sup> (18.8 g, 80.6 mmol) innerhalb 30 min zu der *t*-Amylalkoholatlösung gegeben. Die tiefrote Suspension wurde 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt, auf 65 °C abgekühlt und auf 500 ml Wasser gegossen. Mit 8.0 ml Eisessig wurde die Mischung neutralisiert. Nach 5 min Erhitzen bis zum Sieden wurde heiß abfiltriert (Nutsche). Der rote Filterkuchen wurde in 150 ml Methanol unter Rühren bis zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert (Nutsche). Dieser Arbeitsschritt wurde dreimal wiederholt, bis das Filtrat farblos war. Ausb. 27.3 g (92%), rotes Pulver, Schmp. > 300 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3140 cm<sup>-1</sup>, 3055, 2987, 1641, 1605, 1563, 1494, 1456, 1438, 1325, 1286, 1200, 1143, 1099, 1073, 1039, 1009, 925, 833, 815, 785, 769, 756, 701, 686, 662, 629, 456. – UV (DMF):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 509 nm (4.543), 475 (4.425), 309 (4.181). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 369 (19), 368 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br)] (99), 366 (100) [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br)], 340 (5) [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br) -OH], 336 (5) [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br) -OH], 312 (5), 310 (4), 287 (7) [M<sup>+</sup>-Br]. – HRMS, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ber: 365.9988; gef: 366.0004

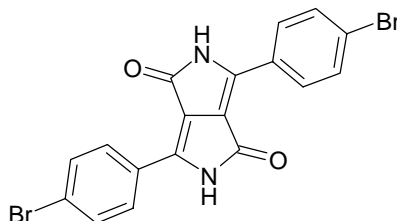


## 2. 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (30)



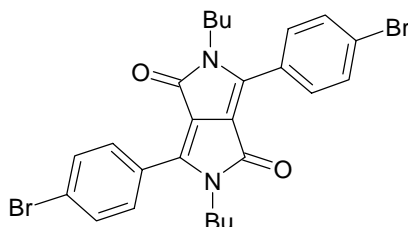
Eine Suspension aus fein pulverisiertem 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30H**, 31.5 g, 85.8 mmol) und 300 ml Dimethylformamid wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit Kalium-*t*-butylat (23.6 g, 210 mmol) versetzt und auf 90 °C erwärmt. Nach 30 min wurde zu der blauen Lösung Butyliodid (9.71 ml, 85.3 mmol) gegeben und die entstandene rote Lösung noch 3 h bei 90 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, einmal mit 2 N Ammoniak und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt zweimal aus *n*-Butanol umkristallisiert. Ausb. 13.2 g (32%), orangefarbene Nadelchen, Schmp. 270 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 3060, 2957, 2931, 2872, 1679, 1615, 1561, 1491, 1448, 1404, 1388, 1265, 1176, 1091, 1075, 1009, 949, 834, 784, 772, 730, 699, 650, 520. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.22 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.74 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.48 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ph-Br 3,5-H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ph-Br 2,6-H), 7.75 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 41.6 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 109.6 (C-3a o. C-6a), 110.1 (C-3a o. C-6a), 125.6, 127.1, 128.1, 128.7, 128.9, 130.1, 131.2, 132.2, 147.0 (C-3 o. C-6), 149.0 (C-3 o. C-6), 162.5 (C-1 o. C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 473 nm (4.278), 300 (4.221), 272 (4.428). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 527 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0237$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 472$  nm) = 86%. – FL (Festkörper): 585 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 480 (100) [M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br)], 478 (99) [M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br)], 463 (23) [M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br) -OH], 461 (22) [M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br) -OH], 437 (14) [M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br) -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 435 (13) [M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br) -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 381 (13) [M<sup>+</sup>(<sup>81</sup>Br) -Bu-N=C=O], 379 (11) [M<sup>+</sup>(<sup>79</sup>Br) -Bu-N=C=O]. – C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (479.4): ber. C 65.14 H 5.68 N 5.84 Br 16.67; gef. C 65.07 H 5.72 N 5.83 Br 16.72.

### 3. 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31H**)<sup>[37]</sup>



Kalium-*t*-butylat (19.4 g, 173 mmol) wurde bei 90 °C in 200 ml *t*-Amylalkohol suspendiert und mit 4-Brombenzonitril (37.5 g, 206 mmol) versetzt. Diethylsuccinat (13.8 ml, 82.4 mmol) in 5 ml *t*-Amylalkohol wurde mit Hilfe einer automatischen Spritzenpumpe innerhalb von 2 h zum 90 °C heißen Reaktionsgemisch getropft. Nach der Zugabe wurde noch 3h bei der selben Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf 65 °C wurde die zähflüssige, rote Suspension mit 200 ml Methanol verdünnt und langsam mit 13.2 ml Essigsäure neutralisiert. Nach 5 min Erhitzen bis zum Sieden wurde heiß abfiltriert (Nutsche). Der rote Filterkuchen wurde in 200 ml Methanol unter Rühren bis zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert (Nutsche). Dieser Arbeitsschritt wurde dreimal wiederholt, bis das Filtrat farblos war. Ausb. 47.8 g (52%), rotes Pulver, Schmp. > 300 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3145 cm<sup>-1</sup>, 2988, 1641, 1607, 1588, 1557, 1493, 1440, 1396, 1324, 1277, 1195, 1143, 1119, 1073, 1033, 1009, 833, 818, 738, 696, 625, 473. – UV (DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 559 nm (3.997), 514 (4.258), 479 (4.171), 320 (4.072). – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 449 (10), 448 (48) [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br<sup>81</sup>Br)], 446 (100) [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br<sup>79</sup>Br)], 444 (48) [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br<sup>79</sup>Br)], 368 (9) [M<sup>+</sup>-Br], 366 (9) [M<sup>+</sup>-Br]. – HRMS, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub> <sup>79</sup>Br <sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ber: 445.9111; gef: 445.9089.

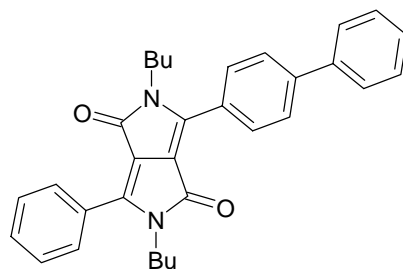
### 4. 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**)



Eine Suspension aus fein pulverisiertem 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31H**, 14.1 g, 31.6 mmol) und 200 ml Dimethylformamid wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit Kalium-*t*-butylat (8.87 g, 79.0 mmol) versetzt und auf 90 °C

erwärmt. Nach 30 min wurde zu der blauen Lösung Butyliodid (9.71 ml, 85.3 mmol) gegeben und die entstandene rote Lösung noch 3 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wurde 2 N Ammoniak (200 ml) zugegeben und der Niederschlag noch heiß filtriert (Nutsche). Das Rohprodukt wurde mit einem Soxhlet-Extraktor mit 300 ml Aceton extrahiert. Nach dem Einengen der Acetonlösung auf 50 ml und Kühlung im Eisbad fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert (Nutsche), mit Pentan gewaschen und aus DMSO umkristallisiert wurde. Ausb. 5.47 g (31%), orangefarbene Kristallquader, Schmp. 285 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3034  $\text{cm}^{-1}$ , 2956, 2930, 2871, 1678, 1611, 1556, 1488, 1457, 1403, 1384, 1364, 1314, 1264, 1176, 1142, 1113, 1089, 1078, 1010, 947, 886, 837, 770, 735, 716, 676, 618, 518. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (t, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (m, 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ), 3.76 (t, 4 H, 2  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.67 (m, 8 H, Ph-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 110.0 (C-3a,6a), 125.8 (C-4'), 127.0 (C-1'), 130.1 (C-2',6'), 132.5 (C-3',5'), 147.5 (C-3,6), 162.5 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 477 nm (4.318), 305 (4.246), 274 (4.492). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 533 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0245$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 483$  nm) = 93%. – FL (Festkörper): 614 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 560 (50) [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$ )], 558 (100) [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$ )], 556 (49) [ $\text{M}^+$  ( $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$ )], 541 (22) [ $\text{M}^+ \text{-OH}$ ], 515 (10) [ $\text{M}^+ \text{-C}_3\text{H}_7$ ], 502 (6) [ $\text{M}^+ \text{-C}_4\text{H}_8$ ], 479 (8) [ $\text{M}^+ \text{-Br}$ ], 477 (8) [ $\text{M}^+ \text{-Br}$ ], 461 (9) [ $\text{M}^+ \text{-Bu-N=C=O}$ ]. –  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (558.3): ber. C 55.93 H 4.69 N 5.02, Br 28.62; gef. C 55.69 H 4.65 N 5.19, Br 28.79.

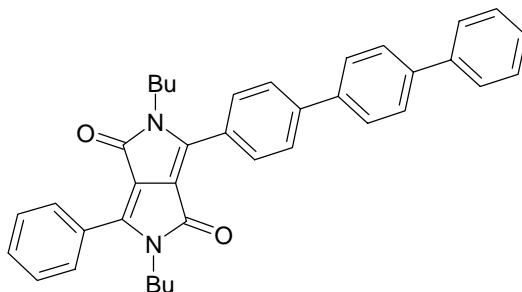
### 5. 3-Biphenyl-4-yl-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (32)



3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 336 mg, 0.700 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol) wurden in 30 ml entgastem Dimethoxyethan gelöst und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Phenylboronsäure (122 mg, 1.00 mmol) und Cäsiumfluorid (456 mg, 3.00 mmol)

wurde 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 196 mg (59%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 248 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3058 \text{ cm}^{-1}$ , 2957, 2931, 2871, 1674, 1613, 1593, 1517, 1488, 1448, 1410, 1389, 1367, 1308, 1175, 1092, 1006, 950, 845, 788, 769, 735, 695, 653, 633, 554. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.79 (m, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.40 (tt,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.2 \text{ Hz}$ , 1 H, Biph 4'-H), 7.46 (dd,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.2 \text{ Hz}$ , 2 H, Biph 3',5'-H), 7.52 (m, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.65 (dt,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.2 \text{ Hz}$ , 2 H, Biph 2',6'-H), 7.76 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, Biph 2,6-H), 7.82 (m, 2 H, Ph 2,6-H), 7.93 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, Biph 3,5-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.62$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.01 ( $\text{CH}_2$ ), 31.63 ( $\text{CH}_2$ ), 41.75 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 109.84 (C-3a,6a), 127.08, 127.21, 127.48, 128.07, 128.34, 128.70, 128.89, 129.02, 129.23, 131.14, 140.03, 143.78, 148.33 (C-3,6), 162.84 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 478 nm (4.314), 319 (4.252), 277 (4.401). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0337$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 481 \text{ nm}$ ) = 86%. – FL (Festkörper): 568 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 476 (100) [ $\text{M}^+$ ], 459 (22) [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ], 433 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 377 (6) [ $\text{M}^+ - \text{Bu-N}=\text{C}=\text{O}$ ]. –  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$  (476.6): ber. C 80.64 H 6.77 N 5.88; gef. C 80.76 H 6.82 N 5.85.

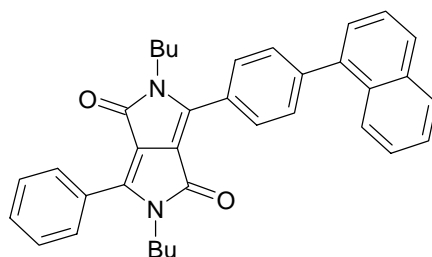
## 6. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-6-phenyl-3-(1,1':4',1''terphenyl-4-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (33)



Verbindung **33** wurde, wie unter **5**. beschrieben, aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 336 mg, 0.700 mmol), 4-Biphenylboronsäure (168 mg, 0.85 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg,

0.026 mmol) und Cäsiumfluorid (390 mg, 2.55 mmol) in 25 ml entgastem Dimethoxyethan hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 205 mg (53%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 255 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3058 \text{ cm}^{-1}$ , 2957, 2931, 2871, 1674, 1613, 1593, 1517, 1488, 1448, 1410, 1389, 1367, 1308, 1175, 1092, 1006, 950, 845, 788, 769, 735, 695, 653, 633, 554. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.79 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.37 (t,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H, Ar-H), 7.43 (t,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar-H), 7.47 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ar-H), 7.62 (d,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar-H), 7.68 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-H), 7.78 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-H), 7.90 (d,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.58$  (CH<sub>3</sub>), 20.03 (CH<sub>2</sub>), 31.59 (CH<sub>2</sub>), 41.69 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 109.87 (C-3a,6a), 127.14, 127.29, 127.54, 127.66, 128.30, 128.71, 128.94, 129.33, 131.12, 138.78, 140.54, 141.01, 143.33, 148.35 (C-3,6), 162.81 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 481 nm (4.351), 331 (4.363), 281 (4.510). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0347$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 483 \text{ nm}$ ) = 81%. – FL (Festkörper): 569 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 552 (100) [ $\text{M}^+$ ], 535 (14) [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ], 509 (6) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ]. –  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$  (552.7): ber. C 82.58 H 6.57 N 5.07; gef. C 82.87 H 6.42 N 4.97.

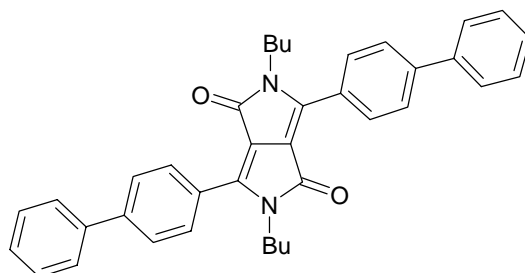
## 7. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-[4-(1-naphthyl)phenyl]-6-phenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (34)



Verbindung **34** wurde, wie unter **5**. beschrieben, aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 336 mg, 0.700 mmol), 1-Naphthylboronsäure (132 mg, 0.77 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol) und Cäsiumfluorid (351 mg, 2.31 mmol) in 25 ml entgastem Dimethoxyethan hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 144 mg (39%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 235 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057 \text{ cm}^{-1}$ , 2956, 2930, 2869, 1665, 1611, 1593, 1501, 1448, 1392, 1366, 1311, 1166, 1090,

1022, 962, 849, 803, 778, 731, 693, 652, 634, 570. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  ( $m_c$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 ( $m_c$ , 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.40-7.54 ( $m$ , 7 H, Naphthyl-H und Ph 3,4,5-H), 7.64 ( $d$ ,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, PP-Ph 3,5-H), 7.80 ( $m_c$ , 2 H, Ph 2,6-H), 7.87 ( $m_c$ , 3 H, Naphthyl-H), 7.93 ( $d$ ,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, PP-Ph 2,6-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 41.8 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 109.9 (C-3a,6a), 125.4, 125.8, 126.0, 126.4, 127.1, 127.2, 128.4, 128.7, 128.9, 130.6, 131.1, 131.3, 133.8, 133.9, 139.1, 143.8, 148.4 (C-3 o. 6), 148.5 (C-3 o. 6), 162.8 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 476 nm (4.314), 269 (4.444). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 524$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0257$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 483$  nm) = 87%. – FL (Festkörper): 567 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 526 (100) [ $\text{M}^+$ ], 509 (16) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ], 483 (6) [ $\text{M}^+\text{-C}_3\text{H}_7$ ]. –  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$  (526.7): ber. C 82.10 H 6.51 N 5.32; gef. C 81.87 H 6.45 N 5.30.

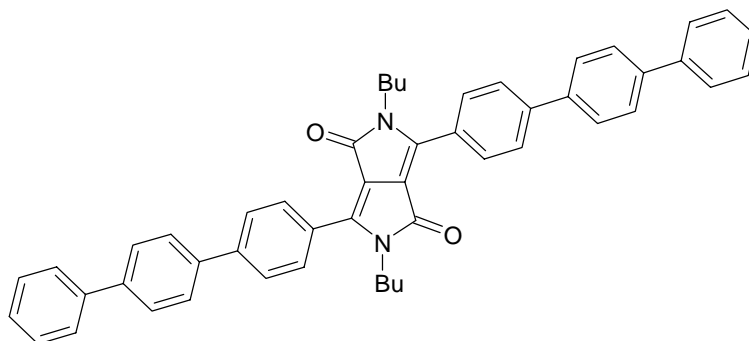
### 8. 3,6-Bis(biphenyl-4-yl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (35)



Eine Lösung aus 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**, 350 mg, 0.627 mmol), Phenylboronsäure (230 mg, 1.25 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (81 mg, 0.070 mmol) in einem entgasten 1:1-Toluol/Butanol-Lösemittelgemisch (20 ml) wurde mit 1.25 ml 2 M Natriumcarbonat-Lösung versetzt und 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die wässrige Phase des Reaktionsgemisches abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über  $\text{MgSO}_4$  und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der rot-braune ölige Rückstand chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform) gereinigt. Anschließend wurde aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 17 mg (5%), orangerote Prismen, Schmp. 270 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3031$   $\text{cm}^{-1}$ , 2957, 2930, 2871, 1674, 1610, 1547, 1518, 1487, 1457, 1410, 1366, 1308, 1175, 1089, 1006, 845, 769, 739, 696, 631, 557. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  ( $t$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32

(m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.83 (t, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 7.38 (tt, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2 H, Biph 4'-H), 7.46 (tt, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4 H, Biph 3',5'-H), 7.64 (dd, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2 H, Biph 2',6'-H), 7.75 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 4 H, Biph 2,6-H) 7.92 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 4 H, Biph 3,5-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.64 (CH<sub>3</sub>), 20.06 (CH<sub>2</sub>), 31.65 (CH<sub>2</sub>), 41.90 (α-CH<sub>2</sub>), 109.95 (C-3a,6a), 127.08 (Biph C-4'), 127.18 (Biph C-H), 127.51 (Biph C-H), 128.09 (Biph C-4), 128.98 (Biph C-H), 129.24 (Biph C-H), 140.00 (Biph C-1'), 143.85 (Biph C-1), 148.1 (C-3,6), 162.86 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 485 nm (4.360), 322 (4.328), 294 (4.506), 240 (4.361). – FL (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 548 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.0361 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100%, λ<sub>excit.</sub> = 489 nm) = 89%. – FL (Festkörper): 592 nm. – MS (70 eV); *m/z* (%): 552 (100) [M<sup>+</sup>], 535 (10) [M<sup>+</sup>-OH], 509 (6) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 453 (6) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O], 276 (4) [M<sup>2+</sup>]. – C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (552.7): ber. C 82.58 H 6.57 N 5.07; gef. C 82.55 H 6.70 N 5.05.

### 9. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3,6-di(1,1':4',1''-terphenyl-4-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (36)

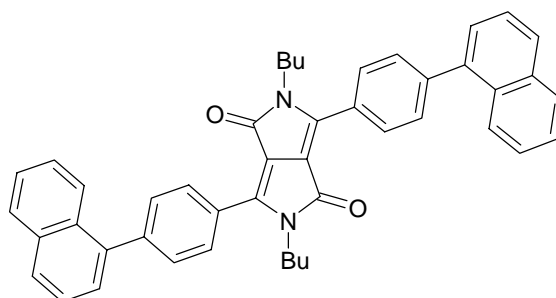


3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**, 279 mg, 0.500 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (81 mg, 0.070 mmol) wurden in 20 ml entgastem Dimethoxyethan gelöst und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 4-Biphenylboronsäure (198 mg, 1.00 mmol) und Cäsiumfluorid (456 mg, 3.00 mmol) wurde 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 20 ml Chloroform versetzt und dreimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der rot-braune ölige Rückstand chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform). Anschließend wurde

aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 158 mg (45%), orangerotes Pulver, Schmp. 300 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3031 \text{ cm}^{-1}$ , 2958, 2931, 2871, 1672, 1607, 1529, 1504, 1484, 1449, 1389, 1367, 1309, 1243, 1175, 1088, 1003, 830, 767, 744, 696, 625, 485. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.88 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 3.87 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.36 (t,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, Terphenyl 4''-H), 7.46 (t,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Terphenyl 3'',5''-H), 7.64 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Terphenyl 2'',6''-H), 7.70 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Terphenyl 3',5'-H), 7.73 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Terphenyl 2',6'-H), 7.80 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Terphenyl 2,6-H), 7.94 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 4 H, Terphenyl 3,5-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 41.9 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 110.0 (C-3a,6a), 127.1, 127.4, 127.5, 127.7, 128.9, 129.3, 138.8, 140.5, 141.0, 143.3, 148.1 (C-3,6), 162.9 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 492 nm (4.468), 431 (4.477), 308 (4.592), 269 (4.557). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 561 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0251$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 492 \text{ nm}$ ) = 88%. – FL (Festkörper): 620 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 704 (100) [ $\text{M}^+$ ], 687 (7) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ], 353 (9) [ $\text{M}^{2+}$ ]. –  $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$  (704.9): ber. C 85.20 H 6.29 N 3.97; gef. C 85.51 H 6.18 N 3.73.

## 10. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3,6-di(4-naphth-1-ylphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

(37)

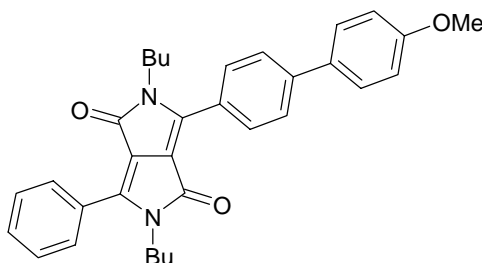


3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**, 279 mg, 0.500 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (40 mg, 0.035 mmol) wurden in 30 ml entgastem Dimethoxyethan gelöst und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 1-Naphthylboronsäure (167 mg, 1.10 mmol) und Cäsiumfluorid (501 mg, 3.30 mmol) wurde 15 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus 300 ml Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 102 mg (31%),



orangefarbene Nadelchen, Schmp. 276 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3053  $\text{cm}^{-1}$ , 2960, 2935, 2873, 1920, 1683, 1611, 1597, 1547, 1510, 1502, 1458, 1441, 1396, 1387, 1366, 1342, 1304, 1281, 1251, 1178, 1116, 1084, 1018, 964, 939, 916, 851, 831, 804, 780, 764, 737, 728, 695, 632, 568, 528, 505, 465, 435, 416. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.91 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.88 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.44–7.58 (m, 8 H, Naphthyl-H), 7.69 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4 H, Ph 3,5-H), 7.91 ( $m_c$ , 6 H, Naphthyl-H), 8.00 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 4 H, Ph 2,6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 20.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 42.0 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 110.0 (C-3a,6a), 125.4, 125.8, 126.0, 126.4, 127.2, 128.3, 128.4, 128.8, 129.0, 130.6, 131.3, 133.9, 139.1, 143.8, 148.3 (C-3,6), 162.9 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 485 nm (4.346), 283 (4.438), 272 (4.442). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 537 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.0280 in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi$  = 100%,  $\lambda_{\text{excit.}}$  = 484 nm) = 88%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\text{max}}$  = 563 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 652 (100) [ $\text{M}^+$ ], 635 (15) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ], 609 (7) [ $\text{M}^+\text{-C}_3\text{H}_7$ ], 553 (5) [ $\text{M}^+\text{-Bu-N=C=O}$ ]. –  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$  (652.8): ber. C 84.63 H 6.18 N 4.29; gef. C 84.81 H 6.24 N 4.14.

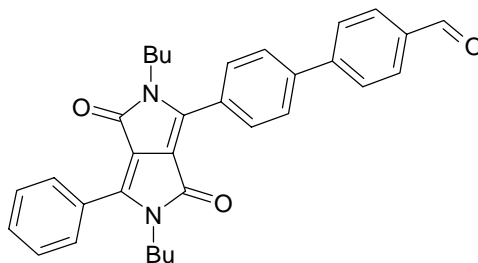
### 11. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4'-methoxybiphenyl-4-yl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (38)



Verbindung **38** wurde, wie unter **5.** beschrieben aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 336 mg, 0.700 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (117 mg, 0.771 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol) und Cäsiumfluorid (351 mg, 2.31 mmol) in 30 ml entgastem Dimethoxyethan hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausb. 160 mg (45%), orangefarbene Blöcke, Schmp. 254 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3059  $\text{cm}^{-1}$ , 2959, 2930, 2868, 1671, 1608, 1524, 1496, 1449, 1390, 1367, 1349, 1311, 1290, 1250, 1199, 1178, 1093, 1038, 1014, 1000, 950, 848, 823, 784, 770, 729, 696, 651, 592, 526. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 ( $m_c$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61

(m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (m<sub>c</sub>, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 7.01 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2 H, BiPh 3',5'-H), 7.51 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.60 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2 H, BiPh 2',6'-H), 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2 H, BiPh 2,6-H), 7.81 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2 H, BiPh 3,5-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.65 (CH<sub>3</sub>), 20.07 (CH<sub>2</sub>), 31.65 (CH<sub>2</sub>), 41.91 (α-CH<sub>2</sub>), 55.40 (OCH<sub>3</sub>), 109.72 (C-3a o. C-6a), 109.89 (C-3a o. C-6a), 114.45 (BiPh C-3',5'), 126.44 (BiPh C-1'), 126.92 (BiPh C-2,6), 128.21 (Ph C-3,5), 128.26 (BiPh C-3,5), 128.69 (Ph C-2,6), 128.92 (Ph C-4), 129.25 (BiPh C-2',6'), 131.03 (Ph C-1), 132.45 (BiPh C-4), 143.42 (BiPh C-1), 148.22 (C-3 o. C-6), 148.39 (C-3 o. C-6), 159.83 (BiPh C-4'), 162.79 (C-1 o. C-4), 162.90 (C-1 o. C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 481 nm (4.343), 338 (4.138), 275 (4.428). – FL (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 553 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.0359 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100%, λ<sub>excit.</sub> = 489 nm) = 89%. – FL (Festkörper): 578 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 506 (100) [M<sup>+</sup>], 489 (15) [M<sup>+</sup>-OH], 563 (7) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]. – C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (506.7): ber. C 78.23 H 6.76 N 5.53; gef. C 78.22 H 6.71 N 5.52.

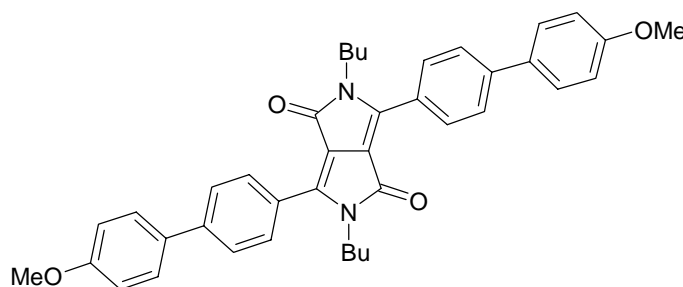
## 12. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4'-formylbiphenyl-4-yl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (39)



Verbindung **39** wurde, wie unter **5**. beschrieben aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 336 mg, 0.700 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (115 mg, 0.771 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol) und Cäsiumfluorid (351 mg, 2.31 mmol) in 30 ml entgastem Dimethoxyethan hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäure 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausb. 148 mg (42%), rotes Pulver, Schmp. 261 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3059 cm<sup>-1</sup>, 2957, 2930, 2872, 1700 (CHO), 1674, 1604, 1520, 1493, 1448, 1391, 1367, 1308, 1212, 1171, 1091, 1003, 818, 787, 772, 729, 692, 650. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (m<sub>c</sub>, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 7.54 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph

3,4,5-H), 7.82 (m<sub>c</sub>, 6 H, Ar H), 7.94 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2 H, Biph 2,6-H), 7.97 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2 H, Biph 3',5'-H), 10.06 (s, 1 H, CHO). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.65 (CH<sub>3</sub>), 20.07 (CH<sub>2</sub>), 31.65 (CH<sub>2</sub>), 41.91 (α-CH<sub>2</sub>), 109.78 (C-3a o. C-6a), 110.21 (C-3a o. C-6a), 127.75 (Biph C-2,6), 127.81 (Biph C-3,5), 128.16 (Biph C-4), 128.69 (Ph C-2,6), 128.92 (Ph C-4), 129.42 (Biph C-2',6'), 130.40 (Biph C-3',5'), 131.22 (Ph C-1), 135.72 (Biph C-4'), 142.14 (Biph C-1), 145.76 (Biph C-1'), 147.59 (C-3 o. C-6), 148.93 (C-3 o. C-6), 162.74 (C-1 o. C-4), 162.82 (C-1 o. C-4), 191.83 (CHO). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 481 nm (4.310), 324 (4.480), 268 (4.345). – FL (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 542 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.0358 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100%, λ<sub>excit.</sub> = 48 nm) = 79%. – FL (Festkörper): 612 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 504 (100) [M<sup>+</sup>], 487 (21) [M<sup>+</sup>-OH], 461 (10) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 405 (6) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (504.6): ber. C 78.55 H 6.39 N 5.55; gef. C 78.45 H 6.43 N 5.47.

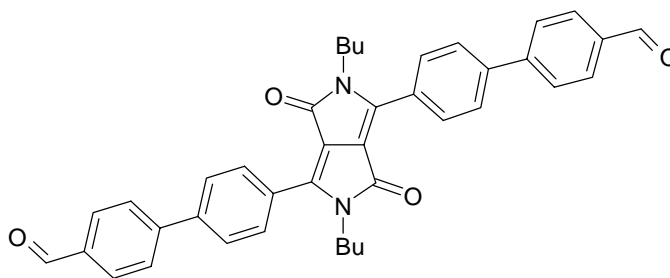
### 13. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3,6-bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (40)



Verbindung **40** wurde, wie unter **9**. beschrieben, aus 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**, 279 mg, 0.500 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (152 mg, 1.00 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (81 mg, 0.070 mmol) und Cäsiumfluorid (456 mg, 3.00 mmol) in 20 ml entgastem Dimethoxyethan hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäure 10:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 145 mg (47%), orangefarbene Prismen, Schmp. 278 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3035 cm<sup>-1</sup>, 2961, 2872, 1669, 1600, 1545, 1526, 1495, 1462, 1440, 1425, 1404, 1388, 1370, 1308, 1287, 1251, 1209, 1180, 1114, 1087, 1035, 1011, 999, 942, 851, 822, 769, 747, 728, 702, 592, 508. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.88 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.65 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.83 (t, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.01 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4 H, Biph 3',5'-H), 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 4 H, Biph 2',6'-H),

7.71 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 4 H, Biph 2,6-H), 7.91 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 4 H, Biph 3,5-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.65$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.07 ( $\text{CH}_2$ ), 31.65 ( $\text{CH}_2$ ), 41.91 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 55.40 ( $\text{OCH}_3$ ) 109.82 (C-3a,6a), 114.45 (Biph C-3',5'), 126.44 (Biph C-1'), 126.92 (Biph C-2,6), 128.26 (Biph C-3,5), 129.25 (Biph C-2',6'), 132.45 (Biph C-4), 143.42 (Biph C-1), 148.07 (C-3,6), 159.83 (Biph C-4'), 162.90 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 492 nm (4.474), 351 (4.358), 255 (4.464). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 556$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0343$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 493$  nm) = 85%. – FL (Festkörper): 620 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 612 (100) [ $\text{M}^+$ ], 595 (6) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ], 506 (21) [ $\text{M}^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$ ], 306 (9) [ $\text{M}^{2+}$ ], 262 (10), 211 (21). –  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$  (612.8): ber. C 78.40 H 6.58 N 4.57; gef. C 78.16 H 6.62 N 4.53.

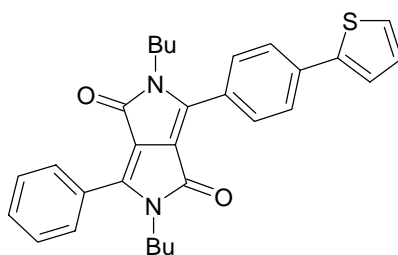
**14. 2,5-Dibutyl-3,6-bis(4'-formylbiphenyl-4-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (41)**



Verbindung **41** wurde, wie unter **9**. beschrieben, aus 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**, 279 mg, 0.500 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (150 mg, 1.00 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (81 mg, 0.070 mmol) und Cäsiumfluorid (456 mg, 3.00 mmol) in 20 ml entgastem Dimethoxyethan hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäure 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 155 mg (51%), dunkelrote Nadeln, Schmp. 288 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3035$   $\text{cm}^{-1}$ , 2958, 2931, 2872, 1702, 1676, 1604, 1574, 1547, 1521, 1493, 1460, 1389, 1369, 1309, 1215, 1171, 1089, 1004, 817, 748, 653, 493. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.83 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.80 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 4 H, Biph 3,5-H), 7.81 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, Biph 2',6'-H), 7.97 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 4 H, Biph 2,6-H) 7.99 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, Biph 3',5'-H), 10.09 (s, 2H, CHO). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.65$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.07 ( $\text{CH}_2$ ), 31.65 ( $\text{CH}_2$ ), 41.91 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 110.25 (C-3a,6a), 127.75 (Biph C-2,6), 127.81 (Biph C-3,5), 128.16 (Biph C-4),

129.42 (Biph C-2',6'), 130.40 (Biph C-3',5'), 135.77 (Biph C-4'), 142.25 (Biph C-1), 145.76 (Biph C-1'), 147.89 (C-3,6), 162.90 (C-1,4), 191.73 (CHO). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 493 nm (4.450), 324 (4.760), 268 (4.470). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 566 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0297$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 493$  nm) = 78%. – FL (Festkörper): 527 nm, 571. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 608 (100) [M<sup>+</sup>], 591 (12) [M<sup>+</sup>-OH], 565 (6) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 509 (5) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O], 304 (3) [M<sup>2+</sup>]. – C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (608.7): ber. C 78.92 H 5.96 N 4.60; gef. C 78.98 H 5.95 N 4.59.

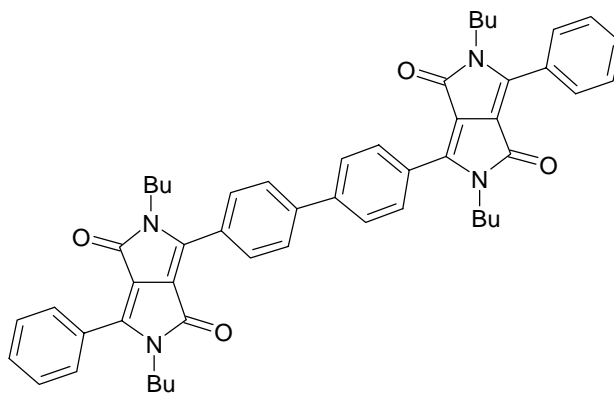
### 15. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-6-phenyl-3-(4-thiophen-2-ylphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (42)



Verbindung **42** wurde, wie unter **5**. beschrieben, aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 336 mg, 0.700 mmol), Thiophen-2-ylboronsäure (109 mg, 0.850 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol) und Cäsiumfluorid (400 mg, 2.64 mmol) in 30 ml entgastem Dimethoxyethan hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Petrolether 4:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 96 mg (28%), (für die Elementaranalyse wurden 50 mg durch Sublimation im Vakuum (120 °C, 9·10<sup>-3</sup> mmbar) gereinigt), orangefarbenes Pulver, Schmp. 256 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3068$  cm<sup>-1</sup>, 2957, 2931, 2871, 1674, 1609, 1530, 1497, 1448, 1390, 1367, 1308, 1262, 1214, 1175, 1093, 960, 845, 822, 787, 771, 738, 696, 652, 538. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.09 (dd, <sup>3</sup> $J = 5.0$  Hz, <sup>3</sup> $J = 3.8$  Hz, 1 H, Thienyl 4-H), 7.33 (dd, <sup>3</sup> $J = 5.0$  Hz, <sup>4</sup> $J = 1.0$  Hz, 1 H, Thienyl 5-H), 7.40 (d, <sup>3</sup> $J = 3.8$  Hz, <sup>4</sup> $J = 1.0$  Hz, 1 H, Thienyl 3-H), 7.47 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.72 (d, <sup>3</sup> $J = 8.7$  Hz, 2 H, Phenylen 3,5-H), 7.78 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.84 (d, <sup>3</sup> $J = 8.7$  Hz, 2 H, Phenylen 2,6-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.65$  (CH<sub>3</sub>), 20.07 (CH<sub>2</sub>), 31.65 (CH<sub>2</sub>), 41.91 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 109.81 (C-3a,6a), 124.29, 126.02, 126.03, 126.94, 128.18, 128.33, 128.69, 128.80, 129.27, 131.04, 136.92, 143.23, 147.94 (C-3 o. C-6), 148.32 (C-3 o. C-6), 162.79 (C-1 o. C-4), 162.90 (C-1 o.

C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 484 nm (4.353), 340 (4.219), 281 (4.306). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 547 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0217$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 484$  nm) = 76%. – FL (Festkörper): 582 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 482 (100) [M<sup>+</sup>], 465 (17) [M<sup>+</sup>-OH], 439 (10) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 383 (10) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (482.7): ber. C 74.66 H 6.27 N 5.80 S 6.64; gef. C 74.32 H 6.09 N 5.79 S 6.86.

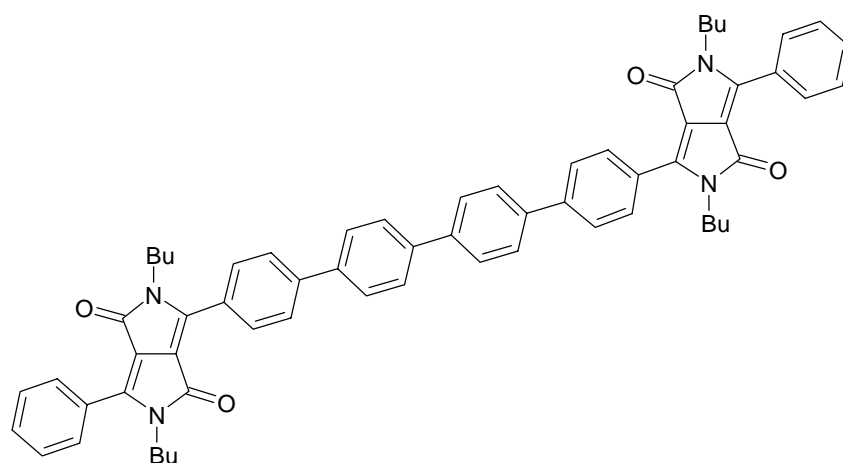
**16. 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-tetrabutyl-2,2',5,5'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (45)**



In 45 ml trockenem und entgastem Toluol wurden 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 360 mg, 0.750 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (64 mg, 0.055 mmol) und Hexabutylidizinn (0.2 ml, 0.4 mmol) gelöst und 7d unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der schwarze Niederschlag abfiltriert und das Filtrat dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Ausb. 10 mg (1.7%), rotes Pulver, Schmp. 220 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3032$  cm<sup>-1</sup>, 2957, 2872, 1677, 1611, 1592, 1494, 1449, 1392, 1368, 1177, 1091, 1003, 834, 789, 734, 696, 646. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.84$  (m<sub>c</sub>, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.80 (m<sub>c</sub>, 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.50 (m<sub>c</sub>, 6 H, Ph 3,3',4,4',5,5'-H), 7.79 (m<sub>c</sub>, 6 H, Biph 2,2',6,6'-H und Ph 2,2',6,6'-H), 7.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, Biph 3,3',5,5'-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.6$  (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 41.7 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 109.8 (C-3a o. C-6a), 110.1 (C-3a o. C-6a), 127.5, 127.9, 128.2, 128.8, 128.9, 129.4, 131.2, 142.4, 147.9 (C-3 o. C-6), 148.7 (C-3 o. C-6), 162.7 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 495 nm (4.646),

321 (4.464), 278 (4.617). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 570 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0253$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 494$  nm) = 34%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\text{max}}$  = 641 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 798 (100) [M<sup>+</sup>], 781 (6) [M<sup>+</sup>-OH]. – HRMS, C<sub>52</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: ber: 798.4117; gef: 798.4145. – C<sub>52</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (799.0): ber. C 78.17 H 6.81 N 7.01; gef. C 77.13 H 6.77 N 6.77.

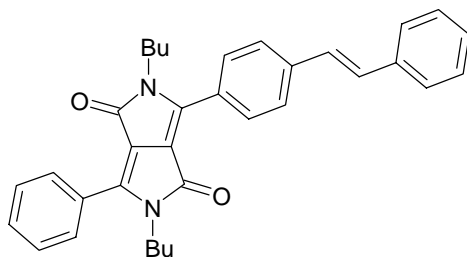
**17. 2,2',5,5'-Tetrabutyl-2,2',5,5'-tetrahydro-3,3'-(1,1':4',1'':4'',1''':4''''-quaterphenyl-4,4'''-diyl)-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (47)**



3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 500 mg, 1.04 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (60 mg, 0.052 mmol) wurden bei Raumtemperatur 10 min in 30 ml entgastem Dimethoxyethan gerührt. Nach der Zugabe von 4,4'-Biphenyldiboronsäure (127 mg, 0.525 mmol) und Cäsiumfluorid (482 mg, 3.20 mmol) wurde 3 d unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt, bis sich ein schwarzer Niederschlag gebildet hatte. Nach der Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol) wurde weitere 3 d unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen filtriert, das Filtrat mit 30 ml Chloroform versetzt und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Cyclopentanon umkristallisiert. Ausb. 155 mg (33%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 263 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3032$  cm<sup>-1</sup>, 2958, 2931, 2871, 1676, 1609, 1489, 1448, 1391, 1366, 1175, 1091, 1003, 815, 772, 733, 693, 518. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.83$  (m<sub>c</sub>, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (m<sub>c</sub>, 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.44 (m<sub>c</sub>, 6 H, Ph 3,4,5-H), 7.68-7.76

( $m_c$ , 16 H, Ar-H), 7.88 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 41.6 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 109.7 (C-3a,6a), 127.1, 127.5, 128.2, 128.7, 129.4, 130.9, 138.9, 140.0, 142.9, 148.2 (C-3 o. C-6), 148.4 (C-3 o. C-6), 162.7 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 483 nm (4.600), 344 (4.570), 285 (4.619). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 553$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0220$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 485$  nm) = 86%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\text{max}} = 577$  nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 950 (100) [ $\text{M}^+$ ], 933 (11) [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ]. –  $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_4$  (951.2): ber. C 80.81 H 6.57 N 5.89; gef. C 80.61 H 6.46 N 5.90.

### 18. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-[4-(2-phenylethen-1-yl)phenyl]-6-phenyl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (55)

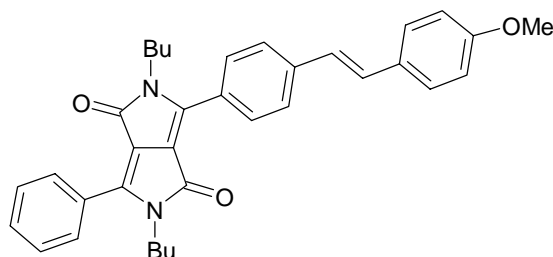


Eine Mischung aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 240 mg, 0.500 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol), Kaliumcarbonat (88 mg, 0.63 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (175 mg, 0.543 mmol), frisch destilliertem Styrol (1.00 ml, 8.80 mmol) und DMF (4 ml) wurde 2 d bei 105 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über  $\text{MgSO}_4$  und Abfiltrieren des Trockenmittels wurden 20 ml Kieselgel zugegeben. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, und das zurückgebliebene Kieselgel/Rohproduktgemisch auf eine Chromatographiesäule (stationäre Phase: Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Ether 4:1) aufgebracht und chromatographiert. Anschließend wurde aus *i*-Propanol umkristallisiert. Ausb. 162 mg (64%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 258 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057$   $\text{cm}^{-1}$ , 3027, 2957, 2931, 2871, 1948, 1672, 1609, 1593, 1574, 1508, 1493, 1449, 1417, 1389, 1366, 1314, 1266, 1243, 1175, 1091, 1027, 999, 964, 865, 828, 786, 753, 734, 722, 690, 648, 571, 539, 504. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  ( $m_c$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 ( $m_c$ , 6 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.14 (d,  $^3J = 15.0$  Hz, 1 H, Olefin H), 7.23 (d,  $^3J = 15.0$  Hz, 1 H, Olefin H), 7.29 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1 H, PP-Ph-CH=CH-Ph 4-H),



7.38 (dd,  $^3J = 7.0$  Hz, 2 H, PP-Ph-CH=CH-Ph 3,5-H), 7.50-7.56 (m, 5 H, Ph 3,4,5-H, PP-Ph-CH=CH-Ph 2,6-H), 7.65 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, PP-Ph 3,5-H), 7.81 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.86 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, PP-Ph 3,5-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.6$  (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 41.7 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 41.9 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 109.8 (C-3a o. C-6a), 109.9 (C-3a o. C-6a), 126.8, 127.1, 127.7, 128.2, 128.3, 127.6, 128.7, 128.8, 128.9, 129.2, 131.0, 131.1, 139.9, 140.2, 148.2 (C-3,6), 162.7 (C-1 o. C-4), 162.8 (C-1 o. C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 487 nm (4.403), 350 (4.424), 284 (4.367). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 561 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0315$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 480$  nm) = 49%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\text{max}}$  = 588 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 502 (100) [M<sup>+</sup>], 585 (15) [M<sup>+</sup>-OH], 459 (10) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 403 (10) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (502.7): ber. C 81.24 H 6.82 N 5.57; gef. C 81.14 H 6.83 N 5.59.

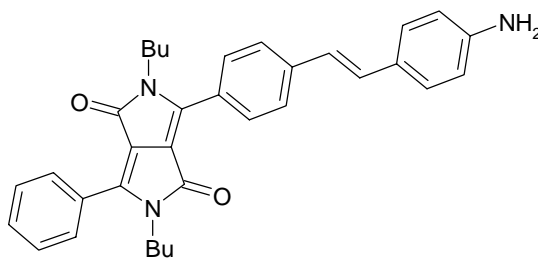
### 19. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-{4-[2-(4-methoxyphenyl)ethen-1-yl]phenyl}-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (56)



Verbindung **56** wurde, wie unter **18**. beschrieben, aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 240 mg, 0.500 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol), Kaliumcarbonat (88 mg, 0.63 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (175 mg, 0.543 mmol) und 4-Methoxystyrol (1.00 ml, 7.46 mmol) in DMF (4 ml) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 154 mg (58%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 225 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3029$  cm<sup>-1</sup>, 2957, 2931, 2871, 1674, 1594, 1574, 1513, 1494, 1461, 1417, 1390, 1366, 1305, 1252, 1174, 1091, 1032, 965, 868, 837, 785, 771, 739, 728, 694, 643, 543. –  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.86$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.79 (m<sub>c</sub>, 6 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 3 H, OMe), 6.92 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H, Ph-OMe 3,5-H), 7.01 (d,  $^3J = 16.3$  Hz, 1 H, Olefin H), 7.19 (d,  $^3J = 16.3$  Hz, 1 H, Olefin H), 7.49-7.53 (m, 5 H, Ph 3,4,5-H, Ph-OMe 2,6-H), 7.63 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2 H, PP-Ph 3,5-H), 7.81 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.86 (d,  $^3J$

= 8.4 Hz, 2 H, PP-Ph 3,5-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 41.9 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 55.4 (O-Me), 109.7 (C-3a o. C-6a), 109.9 (C-3a o. C-6a), 114.3, 125.5, 126.5, 126.7, 128.1, 128.4, 128.7, 128.9, 129.2, 129.7, 130.6, 131.0, 140.6, 148.0 (C-3 o. C-6), 148.3 (C-3 o. C-6), 159.8, 162.7 (C-1 o. C-4), 162.9 (C-1 o. C-4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 490 nm (4.451), 361 (4.352), 284 (4.411). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 565 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0330$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 489$  nm) = 47%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\text{max}}$  = 603 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 532 (100) [ $\text{M}^+$ ], 515 (12) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ], 489 (9) [ $\text{M}^+\text{-C}_3\text{H}_7$ ], 433 (6) [ $\text{M}^+\text{-Bu-N=C=O}$ ]. –  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$  (532.7): ber. C 78.92 H 6.81 N 5.26; gef. C 78.78 H 6.85 N 5.20.

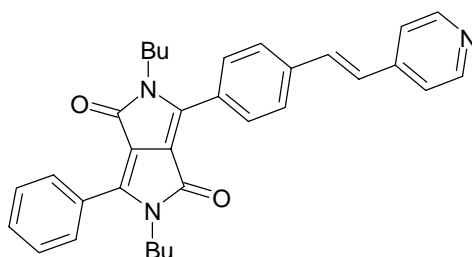
## 20. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-{4-[2-(4-aminophenyl)ethen-1-yl]phenyl}-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (57)



Verbindung **57** wurde, wie unter **18**. beschrieben, aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 240 mg, 0.500 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol), Kaliumcarbonat (88 mg, 0.63 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (175 mg, 0.543 mmol) und 4-Vinylanilin (0.50 ml, 4.3 mmol) in DMF (4 ml) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 15:1) gereinigt. Anschließend wurde aus *i*-Propanol umkristallisiert. Ausb. 120 mg (46%), rote, metallisch schimmernde Plättchen, Schmp. 257 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3398  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ), 3324 ( $\text{NH}_2$ ), 3060, 2957, 2930, 2872, 1694, 1658, 1594, 1512, 1447, 1417, 1388, 1337, 1245, 1179, 1093, 990, 949, 900, 832, 785, 770, 738, 694, 649, 627, 526, 490, 411. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 ( $m_c$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 ( $m_c$ , 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 6.66 (d,  $^3J = 12.0$  Hz, 1 H, Olefin H), 6.71 (d,  $^3J = 12.0$  Hz, 1 H, Olefin H), 7.10 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, Ph- $\text{NH}_2$  3,5-H), 7.14 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H, PP-Ph 3,5-H), 7.37 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H, Ph- $\text{NH}_2$  2,6-H), 7.50 ( $m_c$ , 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.79 ( $m_c$ , 2 H, Ph 2,6-H), 7.83 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2 H, PP-Ph 2,6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR

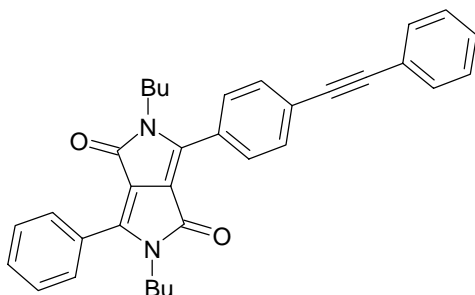
(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 20.1 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 41.7 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 42.0 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 108.3 (C-3a o. C-6a), 109.9 (C-3a o. C-6a), 112.4, 115.5, 119.3, 120.0, 127.4, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 130.7, 132.5, 136.1, 140.5, 146.2 (C-3 o. C-6), 146.5 (C-3 o. C-6), 149.4, 162.64 (C-1 o. C-4), 162.68 (C-1 o. C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 502 nm (4.498), 396 (4.114), 270 (4.395). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 569 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.0283 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi$  = 100%,  $\lambda_{\text{excit.}}$  = 489 nm) = 78%. – FL (Festkörper) :  $\lambda_{\max}$  = 623 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 517 (100) [M<sup>+</sup>], 501 (10), 500 (26) [M<sup>+</sup>-OH], 474 (10) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 418 (8) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (517.7): ber. C 78.89 H 6.81 N 8.12; gef. C 78.74 H 7.07 N 8.09.

## 21. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-[4-(2-pyridin-4-ylethen-1-yl)phenyl]-6-phenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (58)



Verbindung **58** wurde, wie unter **18**. beschrieben, aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 240 mg, 0.500 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (30 mg, 0.026 mmol), Kaliumcarbonat (88 mg, 0.63 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (175 mg, 0.543 mmol) und 4-Vinylpyridin (1.00 ml, 9.42 mmol) in DMF (4 ml) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 2:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 10 mg (4%), rotes Pulver, Schmp. 203 °C – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3057 cm<sup>-1</sup>, 2925, 2854, 1737, 1667, 1593, 1492, 1456, 1417, 1386, 1362, 1274, 1185, 1120, 1096, 1081, 968, 838, 786, 770, 722, 695, 647, 568, 543. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86 (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (m<sub>c</sub>, 6 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.12 (d, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, 1 H, Olefin H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz, 1 H, Olefin H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H, Pyridin 3,5-H), 7.52 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, Ph-C=C 3,5-H), 7.81 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, Ph-C=C 2,6-H), 8.61 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H, Pyridin 2,6-H. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 503 (100) [M<sup>+</sup>], 486 (15) [M<sup>+</sup>-OH], 460 (10) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 404 (10) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (503.7): ber. C 78.70 H 6.60 N 8.34; gef. C 78.87 H 6.52 N 8.33.

**22. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-phenylethynyl-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (59)**

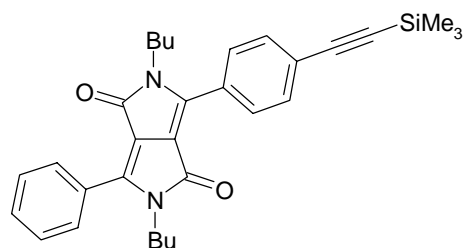


Zu einer Lösung aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 489 mg, 1.00 mmol), und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (57 mg, 0.050 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (20 ml) wurde Tributylphenylethynyl-stannan (489 mg, 0.438 ml, 1.25 mmol) getropft und 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen filtriert, mit 20 ml Chloroform versetzt und dreimal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 268 mg (54%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 270 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3058  $\text{cm}^{-1}$ , 2957, 2930, 2871, 2215, 1675, 1611, 1593, 1509, 1493, 1448, 1411, 1389, 1365, 1315, 1176, 1092, 1021, 950, 848, 785, 771, 756, 737, 690, 652, 575, 546, 523. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.86 ( $m_c$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 ( $m_c$ , 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.37 ( $m_c$ , 3 H, Ph-H), 7.55 ( $m_c$ , 5 H, Ph-H), 7.66 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2 H, Phenylen-H), 7.81 ( $m_c$ , 2 H, Ph-H), 7.84 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2 H, Ph-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{CH}_2$ ), 41.5 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 91.6 (Ethin C), 109.6 (C-3a o. C-6a), 110.1 (C-3a o. C-6a), 125.5, 128.0, 128.1, 128.7, 131.0, 132.0, 147.3 (C-3 o. C-6), 149.0 (C-3 o. C-6), 162.5 (C-1 o. C-4), 162.6 (C-1 o. C-4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 483 nm (4.345), 332 (4.374), 281 (4.474). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 552 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.0321 in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi$  = 100%,  $\lambda_{\text{excit.}}$  = 490 nm) = 77%. – FL (Festkörper): 581 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 500 (100) [ $\text{M}^+$ ], 483 (13) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ], 457 (7) [ $\text{M}^+\text{-C}_3\text{H}_7$ ], 401 (5) [ $\text{M}^+\text{-Bu-N=C=O}$ ]. –  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$  (500.7): ber. C 81.57 H 6.44 N 5.60; gef. C 81.32 H 6.40 N 5.63.

### 23. Bau einer OLED mit Verbindung 59 als Emmitter<sup>[31]</sup>

50 mg **82A** wurden in 5 ml Chloroform gelöst. 0.5 mg des Photoinitiators 4-(Thiophenoxyphenyl)diphenylsulfoniumhexafluoroantimonat wurden zugesetzt. Durch Spin-Coating wurde diese Lösung auf ein ITO beschichtetes Glas aufgebracht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 302 nm für 1 min bestrahlt. Dann wurde eine Lösung aus 2-Biphenyl-4-yl-5-(4-*t*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (**PBD**) **10**, Poly( $\alpha$ -methylstyrol) und 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-phenylethynyl-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion **59** im Gewichtsverhältnis 50:50:1 in Toluol durch Spin-Coating auf die erste Schicht aufgebracht. Zuletzt wurde im Vakuum eine Aluminium-Schicht aufgedampft.

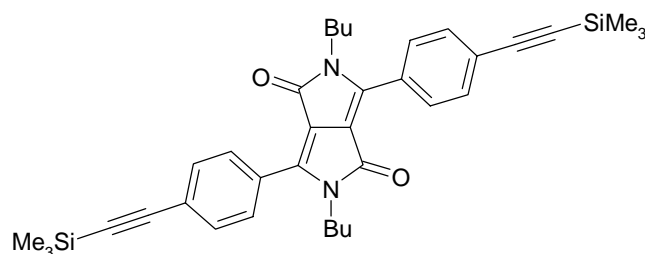
### 24. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**60**)



Zu einer Lösung aus 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**30**, 3.00 g, 6.26 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (210 mg, 0.182 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (125 ml) wurde Tributyl-trimethylsilylethynyl-stannan (3.03 g, 7.82 mmol) getropft und anschließend 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit 120 ml Chloroform versetzt und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurden 75 ml Kieselgel zugegeben und nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur über einen Glasfildertigel (G2) wieder abgetrennt. Das abfiltrierte Kieselgel wurde mit Chloroform farblos gewaschen. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels vom Filtrat zurückblieb, wurde aus 350 ml *i*-Propanol umkristallisiert. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit wenig eiskaltem Diethylether gewaschen und bei 80 °C im Vakuum getrocknet, um überschüssiges Tributyl-trimethylsilylethynyl-stannan abzutrennen. Ausb. 2.69 g (87%), orangefarbene

Nadelchen, Schmp. 190 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057 \text{ cm}^{-1}$ , 2958, 2931, 2872, 2157 (C≡C), 1677, 1614, 1593, 1496, 1448, 1410, 1389, 1366, 1316, 1249, 1177, 1091, 1020, 950, 864, 844, 785, 762, 737, 699, 661, 648, 610, 547. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.27$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.84 ( $m_c$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.76 ( $m_c$ , 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.52 ( $m_c$ , 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.59 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, Phenyl-C≡C 3,5-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, Phenyl-C≡C 2,6-H), 7.81 ( $m_c$ , 2 H, Ph 2,6-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.11$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 13.69 ( $\text{CH}_3$ ), 20.09 ( $\text{CH}_2$ ), 31.65 ( $\text{CH}_2$ ), 41.86 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 97.69 (Ethin C), 104.44 (Ethin C), 109.92 (C-3a o. C-6a), 110.34 (C-3a o. C-6a), 125.99, 128.30, 128.61, 128.83, 129.02, 130.23, 131.31, 132.43, 147.47 (C-3 o. C-6), 149.00 (C-3 o. C-6), 162.76 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 480 nm (4.313), 281 (4.457), 253 (4.165). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0349$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495 \text{ nm}$ ) = 89%. – FL (Festkörper): 574 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 496 (100) [ $\text{M}^+$ ], 479 (17) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ], 453 (8) [ $\text{M}^+\text{-C}_3\text{H}_7$ ], 397 (5) [ $\text{M}^+\text{-Bu-N=C=O}$ ]. –  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$  (496.7): ber. C 74.96 H 7.31 N 5.64; gef. C 74.70 H 7.34 N 5.63.

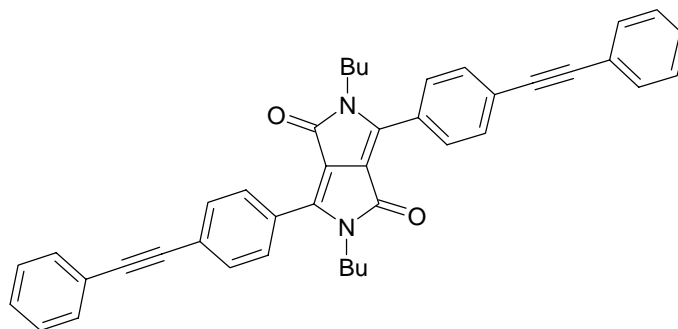
## 25. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3,6-bis(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (61)



Zu einer Lösung aus 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**, 279 mg, 0.500 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin) (81 mg, 0.070 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (20 ml) wurde Tributyl-(trimethylsilylethynyl)stannan (484 mg, 1.25 mmol) getropft und über Nacht unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform) gereinigt. Anschließend wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 145 mg (49%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 204 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3029 \text{ cm}^{-1}$ , 2959, 2156, 1682, 1605, 1504, 1467, 1412, 1371, 1248, 1183, 1086, 1016, 864, 845, 760, 742, 651, 541. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.25$  (s, 18 H  $\text{SiMe}_3$ ), 0.84 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.59 (d,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 4 H, Ph 3,5-H), 7.78 (d,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 4 H, Ph

2,6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.14$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 13.55 ( $\text{CH}_3$ ), 19.95 ( $\text{CH}_2$ ), 31.50 ( $\text{CH}_2$ ), 41.76 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 97.64 (Ethin C), 104.27 (Ethin C), 110.25 (C-3a,6a), 125.98 (Ph C-4), 127.9 (Ph C-1), 128.50 (Ph C-2,6), 132.31 (Ph C-3,5), 147.70 (C-3,6), 162.55 (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 492 nm (4.388), 295 (4.688). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 553$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0302$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 494$  nm) = 88%. – FL (Festkörper): 605 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 592 (100) [ $\text{M}^+$ ], 575 (8) [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ]. –  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$  (592.9): ber. C 72.92 H 7.48 N 4.72; gef. C 72.79 H 7.48 N 4.67.

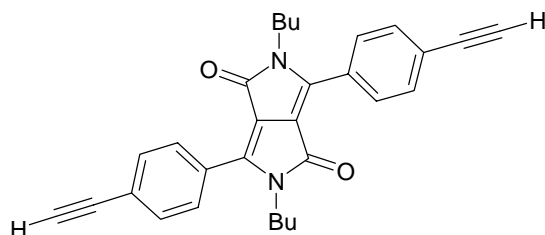
## 26. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3,6-bis(4-phenylethynylphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (62)



Zu einer Lösung aus 3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**, 279 mg, 0.500 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (57 mg, 0.050 mmol) in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (20 ml) wurde Tributyl(phenylethynyl)stannan (489 mg, 0.438 ml, 1.25 mmol) getropft und über Nacht unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform) gereinigt. Anschließend wurde aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausb. 246 mg (81%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 286 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3058$   $\text{cm}^{-1}$ , 2957, 2930, 2871, 2215, 1675, 1611, 1593, 1509, 1493, 1448, 1411, 1389, 1365, 1315, 1176, 1092, 1021, 950, 848, 785, 771, 756, 737, 690, 652, 575, 546, 523. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.79 (t, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.36 ( $m_c$ , 6 H, Ph 3',4',5'-H), 7.55 (dd,  $^3J = 7.0$  Hz,  $^4J = 3.0$  Hz, 4 H, Ph 2',6'-H), 7.66 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4 H, Ph 3,5-H), 7.84 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4 H, Ph 2,6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.60$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.00 ( $\text{CH}_2$ ), 31.56 ( $\text{CH}_2$ ), 41.84 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 88.93 (Ethin C), 92.33 (Ethin C), 110.26 (C-3a,6a),

122.81, 126.24, 127.67, 128.44, 128.68, 131.78, 131.96, 147.77 (C-3,6), 162.63 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 497 nm (4.490), 309 (4.630). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 564 nm. – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 553 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0278$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495$  nm) = 80%. – FL (Festkörper): 588 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 600 (100) [M<sup>+</sup>], 583 (9) [M<sup>+</sup>-OH]. – C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (600.8): ber. C 83.97 H 6.04 N 4.66; gef. C 83.70 H 6.05 N 4.59.

## 27. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3,6-bis(4-ethinylphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (63A)

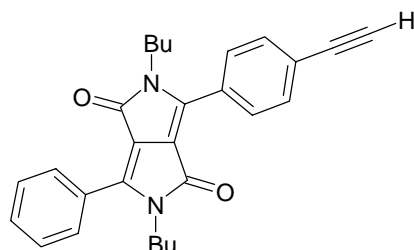


2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3,6-bis(4-trimethylsilylethynylphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**61**, 296 mg, 0.500 mmol) wurde in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit Tetrabutylammoniumfluorid auf Kieselgel (1.00 g, 1.10 mmol) sowie 1 ml Wasser versetzt. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Kieselgel abfiltriert und mit 10 ml Chloroform farblos gewaschen. Das orangefarbene Filtrat wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückblieb, wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 209 mg (93%), orangefarbene Plättchen, Schmp. 234 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3301$  cm<sup>-1</sup>, 3238 (C≡C-H), 2954, 2931, 2872, 2102 (C≡C), 1678, 1611, 1597, 1546, 1503, 1458, 1439, 1410, 1388, 1358, 1318, 1305, 1280, 1266, 1162, 1115, 1086, 1017, 954, 846, 737, 724, 710, 652, 622, 546, 514, 428. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85$  (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.24 (s, 2 H, Ethinyl H), 3.75 (t, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.62 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, Ph 3,5-H), 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, Ph 2,6-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.65$  (CH<sub>3</sub>), 19.99 (CH<sub>2</sub>), 31.45 (CH<sub>2</sub>), 41.74 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 79.86 (Ethin C), 83.04 (Ethin C), 110.25 (C-3a,6a), 125.98 (Ph C-4), 127.9 (Ph C-1), 128.50 (Ph C-2,6), 132.31 (Ph C-3,5), 147.70 (C-3,6), 162.55 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 488 nm (4.328), 290 (4.661). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 548 nm. – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 553 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0279$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 488$



nm) = 86%. – FL (Festkörper): 583 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 448 (100) [ $M^+$ ], 431 (20) [ $M^+ - OH$ ], 405 (11) [ $M^+ - C_3H_7$ ], 349 (9) [ $M^+ - Bu - N = C = O$ ]. –  $C_{30}H_{28}N_2O_2$  (448.6): ber. C 80.33 H 6.29 N 6.25; gef. C 80.31 H 6.29 N 6.24.

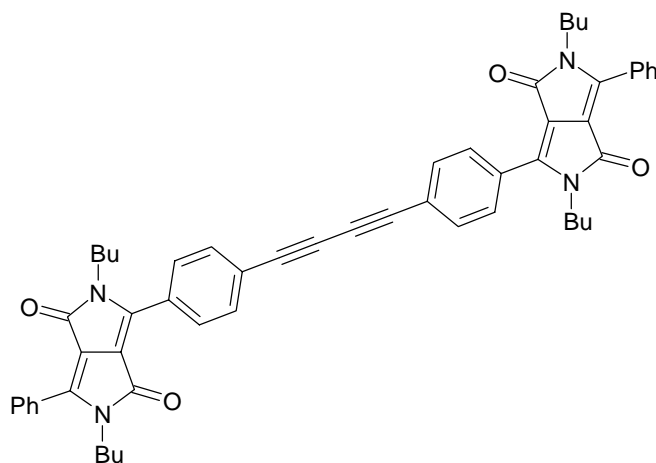
## 28. 2,5-Dibutyl-3-(4-ethinylphenyl)-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (63)



Eine Lösung aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-trimethylsilylethynyl-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**60**, 3.48 g, 7.00 mmol) und Tetrahydrofuran (35 ml) wurde mit 4.9 ml 2 N Natriumhydroxid-Lösung versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Chloroform (35 ml) zugegeben, einmal mit 70 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und zweimal mit je 70 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Pentan/Diethylether 4:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 2.59 g (87%), orangefarbene Plättchen, Schmp. 244 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3298\text{ cm}^{-1}$ , 3238 ( $C\equiv C-H$ ), 3060, 2958, 2932, 2872, 2104 ( $C\equiv C$ ), 1677, 1612, 1592, 1575, 1495, 1448, 1411, 1390, 1367, 1314, 1267, 1244, 1177, 1091, 1020, 950, 845, 789, 772, 737, 692, 652, 543, 518. –  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.85$  ( $m_c$ , 6 H,  $CH_3$ ), 1.27 ( $m_c$ , 4 H,  $CH_2$ ), 1.58 ( $m_c$ , 4 H,  $CH_2$ ), 3.24 (s, 1 H, Ethinyl H), 3.77 ( $m_c$ , 4 H,  $\alpha-CH_2$ ), 7.53 ( $m_c$ , 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.63 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ph- $C\equiv C$  3,5-H), 7.81 ( $m_c$ , 4 H, Ph 2,6-H und Ph- $C\equiv C$  2,6-H). –  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $CH_3$ ), 20.0 ( $CH_2$ ), 31.6 ( $CH_2$ ), 41.7 ( $\alpha-CH_2$ ), 79.8 (Ethin C), 83.0 (Ethin C), 109.8 (C-3a o. C-6a), 110.3 (C-3a o. C-6a), 124.8, 128.2, 128.4, 128.6, 128.7, 128.9, 131.2, 132.5, 147.2 (C-3 o. C-6), 149.1 (C-3 o. C-6), 162.6 (C-1,4). – UV ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 478 nm (4.280), 305 (4.252), 278 (4.468). – FL ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 539$  nm. – FL ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 553$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0222$  in  $CHCl_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{excit.} = 485$  nm) = 92%. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 424

(100)  $[M^+]$ , 407 (23)  $[M^+-OH]$ , 381 (12)  $[M^+-C_3H_7]$ , 325 (8)  $[M^+-Bu-N=C=O]$ . –  $C_{28}H_{28}N_2O_2$  (424.6): ber. C 79.22 H 6.65 N 6.60; gef. C 78.90 H 6.65 N 6.60.

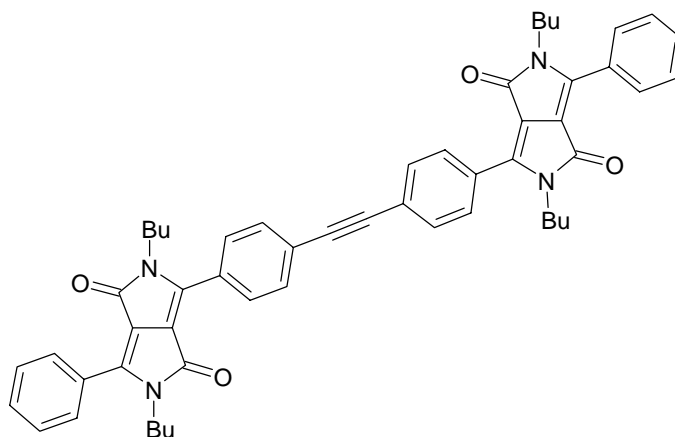
**29. 2,2',5,5'-Tetrabutyl-2,2',5,5'-tetrahydro-3,3'-(diphenylbutadiin-4,4'-diyl)-6,6'-diphenylbispyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (64)**



Fein verriebenes Kupfer(II)acetat-Monohydrat (280 mg, 1.40 mmol) wurde bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus 2 ml Methanol und 2 ml Pyridin gelöst. Nach der Zugabe von 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethinylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**, 425 mg, 1.00 mmol) wurde 3 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurden mit 10 ml Chloroform versetzt und zweimal mit 2 N Schwefelsäure, sowie einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über  $MgSO_4$  getrocknet, das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der zurückgebliebene Rückstand wurde chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 25:1). Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 336 mg (40%), rote Plättchen, Schmp. 210 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3058\text{ cm}^{-1}$ , 2958, 2931, 2872, 1678, 1610, 1592, 1574, 1495, 1448, 1411, 1390, 1366, 1314, 1265, 1243, 1167, 1089, 1019, 950, 841, 786, 772, 737, 692, 651, 629, 539. –  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.82$  ( $m_c$ , 12 H,  $CH_3$ ), 1.24 ( $m_c$ , 8 H,  $CH_2$ ), 1.50 ( $m_c$ , 8 H,  $CH_2$ ), 3.77 ( $m_c$ , 8 H,  $\alpha$ - $CH_2$ ), 7.20 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^3J = 7.2$  Hz, 4 H, Ph 3,5-H), 7.28 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, Ph 4-H), 7.39 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, PP-Ph-C $\equiv$ C 3,5-H), 7.55 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, Ph 2,6-H), 7.59 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 4 H, PP-Ph-C $\equiv$ C 2,6-H). –  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 13.5$  ( $CH_3$ ), 19.9 ( $CH_2$ ), 31.2 ( $CH_2$ ), 41.1 ( $\alpha$ - $CH_2$ ), 76.5 (Ethin C), 82.3 (Ethin C), 109.3 (C-3a o. C-6a), 110.0 (C-3a o. C-6a), 123.9, 127.8, 128.5, 128.7, 130.8, 132.5, 147.0 (C-3 o. C-6), 149.3 (C-3 o. C-6), 162.2 (C-1 o. C-4), 162.4 (C-1 o.

C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 497 nm (4.698), 335 (4.572), 283 (4.611), 244 (4.540). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 562 nm. – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 553 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.0280 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi$  = 100%,  $\lambda_{\text{excit.}}$  = 495 nm) = 68%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max}$  = 641 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 846 (100) [M<sup>+</sup>], 829 (7) [M<sup>+</sup>-OH], 423 (5). – C<sub>56</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (847.1): ber. C 79.41 H 6.61 N 6.81; gef. C 79.12 H 6.71 N 6.57.

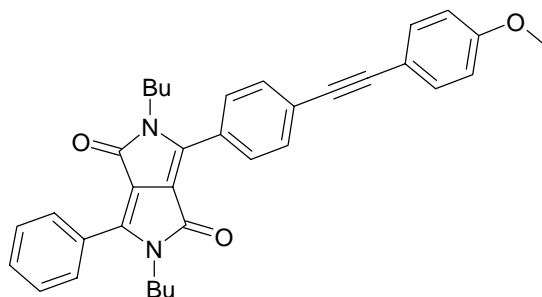
**30. 2,2',5,5'-Tetrabutyl-2,2',5,5'-tetrahydro-3,3'-(diphenylethin-4,4'-diyl)- 6,6'-diphenyl-bispyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (70)**



In 15 ml trockenem und entgastem Tetrahydrofuran wurden 3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**30**, 336 mg, 0.700 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (40 mg, 0.035 mmol) und Bis(tributylstannyl)acetylen (211 mg, 0.349 mmol) gelöst und 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 187 mg (32%), orangefarben Nadelchen, Schmp. 238 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3061 cm<sup>-1</sup>, 2958, 2930, 2872, 1678, 1610, 1592, 1513, 1494, 1448, 1412, 1390, 1367, 1175, 1090, 950, 844, 786, 772, 738, 692, 652, 602. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (m<sub>c</sub>, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.51 (m<sub>c</sub>, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.76 (m<sub>c</sub>, 8 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.42 (m<sub>c</sub>, 6 H, Ph 3,4,5-H), 7.60 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 4 H, PP-Ph-C $\equiv$ C 3,5-H), 7.73 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ph 2,6-H), 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 4 H, PP-Ph-C $\equiv$ C 2,6-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.65 (CH<sub>3</sub>), 20.07 (CH<sub>2</sub>), 31.65 (CH<sub>2</sub>), 41.75 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 88.91 (Ethin C), 92.18 (Ethin C), 109.81 (C-3a o. C-6a), 110.21 (C-3a o. C-6a), 122.76, 126.14, 127.77, 128.23, 128.39, 128.64, 128.71, 128.94, 131.18,

131.81, 131.9, 147.53 (C-3 o. C-6), 148.82 (C-3 o. C-6), 162.70 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 496 nm (4.664), 329 (4.467), 280 (4.610), 242 (4.459). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 560 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0267$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495$  nm) = 56%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max}$  = 577 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 822 (100) [M<sup>+</sup>], 805 (5) [M<sup>+</sup>-OH]. – C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (823.0): ber. C 78.55 H 6.61 N 6.81; gef. C 78.55 H 6.71 N 6.65.

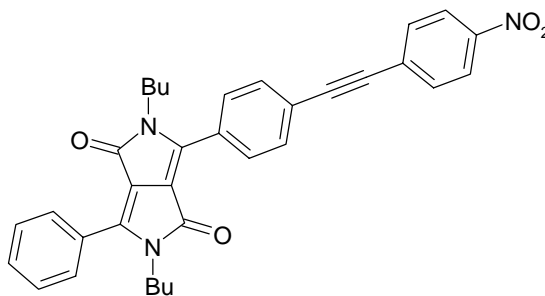
### 31. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-[4-(4-methoxyphenylethynyl)-phenyl]-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (74)



Eine Lösung aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethinylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**, 320 mg, 0.750 mmol) in 1.5 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde mit Dimethylaminotrimethylzinn (0.15 ml, 0.90 mmol) versetzt und 1 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der verbleibende Rückstand 1 h im Vakuum bei 50 °C getrocknet, um überschüssiges Dimethylaminotrimethylzinn zu entfernen. Dieser Rückstand wurde in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Nach der Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (44 mg, 0.038 mmol) und 9-Bromanisol (140 mg, 0.750 mmol) wurde 3 d unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit 15 ml Chloroform versetzt und dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Isohexan/Diethylether 4:1) gereinigt. (Zum Auftragen auf die Säule wurde das Rohprodukt in 5 ml Methylenechlorid gelöst.) Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 235 mg (59%), orangefarbene, verfilzte Nadelchen, Schmp. 234 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057$  cm<sup>-1</sup>, 2958, 2932, 2871, 2212 (C≡C), 1676, 1606, 1572, 1515, 1494, 1459, 1412, 1390, 1366, 1303, 1287, 1250, 1174, 1139, 1091, 1030, 950, 832, 789, 770, 738, 693, 651, 556, 540. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.86$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (m<sub>c</sub>, 4

H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.84 (s, 3H, OMe), 6.90 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ph-OMe 3,5-H), 7.48-7.54 (m, 5 H, Ph 3,4,5-H, Ph-OMe 3,5-H), 7.64 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, PP-Ph- 3,5-H), 7.79-7.84 (m, 4 H, Ph 2,6-H, PP-Ph- 2,6-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.6$  (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 41.5 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 55.3 (OMe), 87.8 (Ethin C), 92.5 (Ethin C), 109.8 (C-3a o. C-6a), 110.1 (C-3a o. C-6a), 114.1, 114.9, 126.5, 127.4, 128.2, 128.6, 128.7, 128.9, 131.1, 131.7, 133.3, 147.6 (C-3 o. C-6), 148.7 (C-3 o. C-6), 160.0, 162.7 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 485 nm (4.374), 342 (4.273), 282 (4.506). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max} = 562$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0255$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 485$  nm) = 52%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max} = 621$  nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 530 (100) [M<sup>+</sup>], 513 (15) [M<sup>+</sup>-OH], 487 (9) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 431 (7) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (530.7): ber. C 79.22 H 6.46 N 5.28; gef. C 79.31 H 6.44 N 5.27.

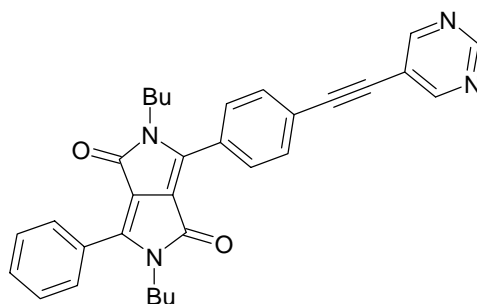
### 32. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-nitrophenylethynyl-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (75)



Verbindung **75** wurde, wie unter **31.** beschrieben, aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethynylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**, 320 mg, 0.750 mmol), Dimethylaminotrimethylzinn (0.15 ml, 0.90 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (44 mg, 0.038 mmol) und 1-Brom-4-nitrobenzol (152 mg, 0.750 mmol) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Pentan/Diethylether 4:1) gereinigt. (Zum Auftragen auf die Säule wurde das Rohprodukt in 5 ml Methylenchlorid gelöst.) Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 311 mg (76%), orangefarbene Mikrokristalle, Schmp. 290 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065$  cm<sup>-1</sup>, 2958, 2931, 2872, 1676, 1592, 1519, 1448, 1412, 1390, 1343, 1311, 1285, 1175, 1091, 1013, 950, 853, 786, 772, 749, 738, 688, 653, 617, 542. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.84$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (t, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.52 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.64 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H, Ph-C $\equiv$ C 3,5-H), 7.65 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ph-NO<sub>2</sub> 2,6-H), 7.79 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H),

7.85 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ph-NO<sub>2</sub> 3,5-H), 8.22 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H, Ph-C≡C 2,6-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 41.7 (α-CH<sub>2</sub>), 90.0 (Ethin C), 93.9 (Ethin C), 109.8 (C-3a o. C-6a), 110.5 (C-3a o. C-6a), 123.7, 124.7, 128.1, 128.8, 128.9, 129.7, 131.3, 132.2, 132.5, 147.0 (C-3 o. C-6), 147.3 (C-3 o. C-6), 147.3, 162.7 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 488 nm (4.383), 346 (4.505), 278 (4.439). – FL (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 568 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.0300 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100%, λ<sub>excit.</sub> = 486 nm) = 4%. – FL (Festkörper): λ<sub>max</sub> = 654 nm. – MS (70 eV); *m/z* (%): 545 (100) [M<sup>+</sup>], 528 (10) [M<sup>+</sup>-OH], 515 [M<sup>+</sup>-NO]. – C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (545.6): ber. C 74.84 H 5.73 N 7.70; gef. C 74.54 H 5.72 N 7.64.

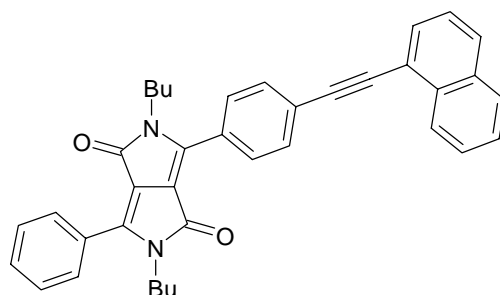
### 33. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-pyrimidin-5-ylethinyl-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (76)



Verbindung **76** wurde, wie unter **31**. beschrieben, aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethinylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**, 320 mg, 0.750 mmol), Dimethylaminotrimethylzinn (0.15 ml, 0.90 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (44 mg, 0.038 mmol) und 5-Brompyridin (119 mg, 0.750 mmol) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 5:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 128 mg (34%), orange Mikrokristalle, Schmp. 275 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3048$  cm<sup>-1</sup>, 2958, 2871, 2219 (C≡C), 1675, 1613, 1593, 1544, 1506, 1449, 1414, 1389, 1365, 1184, 1092, 843, 786, 772, 737, 718, 693, 652, 630, 596, 545. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84 (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.76 (t, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 7.52 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.69 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, Ph-C≡C 3,5-H), 7.80 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 2 H, Ph 2,6-H), 7.86 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2 H, Ph-C≡C 2,6-H), 8.88 (s, 2 H, Pyrimidin 4,6-H), 9.16 (s, 2 H, Pyrimidin 2-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 41.8 (α-CH<sub>2</sub>), 84.8 (Ethin C), 95.6 (Ethin C), 109.8 (C-3a o. C-6a), 110.6 (C-3a o. C-6a), 119.6, 124.4, 128.1, 128.7, 128.8, 129.0,

131.4, 132.2, 146.9 (C-3 o. C-6), 149.3 (C-3 o. C-6), 157.0, 158.8, 162.6 (C-1 o. C-4), 162.7 (C-1 o. C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 484 nm (4.360), 331 (4.513), 279 (4.411). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 539 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0252$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 485$  nm) = 80%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max}$  = 587 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 502 (100) [M<sup>+</sup>], 485 (20) [M<sup>+</sup>-OH], 459 (10) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 403 (9) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (502.6): ber. C 76.47 H 6.02 N 11.15; gef. C 75.96 H 6.02 N 11.07.

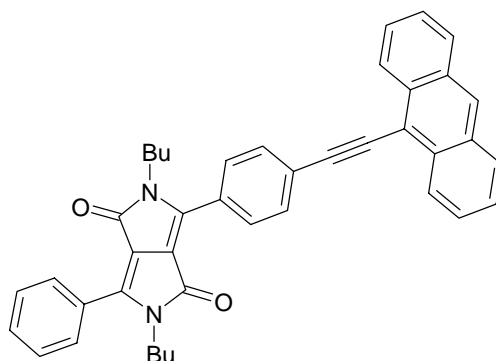
### 34. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-naphth-1-yl-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (77)



Eine Lösung aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethinylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**, 320 mg, 0.750 mmol) in 1.5 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde mit Dimethylaminotrimethylzinn (0.75 ml, 4.5 mmol) versetzt und 1 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der verbleibende Rückstand 1 h im Vakuum bei 50 °C getrocknet, um überschüssiges Dimethylaminotrimethylzinn zu entfernen. Dieser Rückstand wurde in 15 ml trockenem und entgastem Tetrahydrofuran gelöst. Nach der Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (44 mg, 0.038 mmol) und 1-Iodnaphthalin (203 mg, 0.801 mmol) wurde 3 d unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit 15 ml Chloroform versetzt und dreimal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organische Phase über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 21 mg (5%), orangefarbene, verfilzte Nadelchen, Schmp. 285 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057$  cm<sup>-1</sup>, 3435, 3055, 2954, 2926, 2855, 2201, 1670, 1613, 1594, 1493, 1449, 1438, 1380, 1339, 1263, 1174, 1095, 1013, 844, 798, 772, 723, 694, 646, 590, 566, 539. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m<sub>c</sub>, 4 H,

CH<sub>2</sub>), 3.78 (m<sub>c</sub>, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 7.45-7.59 (m, 7 H, Naphthyl-H und Ph 3,4,5-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, PP-Ph 3,5-H), 7.80 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.91 (m<sub>c</sub>, 3 H, Naphthyl-H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, PP-Ph 2,6-H). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 484 nm (4.061), 345 (4.125), 316 (4.121), 274 (4.233). – FL (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 552 nm. – FL (Festkörper): λ<sub>max</sub> = 568 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 550 (100) [M<sup>+</sup>], 533 (15) [M<sup>+</sup>-OH], 507 (9) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 451 (7) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – HRMS, C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: ber: 550.2626; gef: 550.2620. – C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (550.7): ber. C 82.88 H 6.22 N 5.09; gef. C 82.91 H 6.12 N 4.85.

### 35. 3-[4-(9-Anthrylethynyl)phenyl]-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (78)

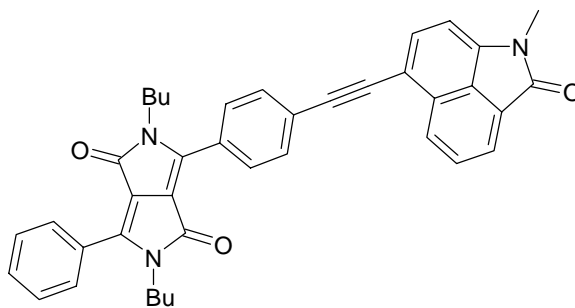


Verbindung **78** wurde, wie unter **31**. beschrieben, aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethynylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**, 416 mg, 0.980 mmol), Dimethylaminotrimethylzinn (0.20 ml, 1.2 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (60 mg, 0.038 mmol) und 9-Bromanthracen (193 mg, 0.750 mmol) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 223 mg (49%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 263 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3052 cm<sup>-1</sup>, 2958, 2930, 2871, 2192 (C≡C), 1950, 1675, 1607, 1592, 1573, 1507, 1494, 1441, 1414, 1390, 1367, 1309, 1263, 1243, 1176, 1164, 1141, 1090, 1013, 953, 885, 870, 842, 785, 772, 737, 692, 653, 642, 630, 615, 582, 553, 534, 497, 436. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (m<sub>c</sub>, 4 H, α-CH<sub>2</sub>), 7.48-7.63 (m, 7 H, Ar-H), 7.81 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, Ph-C≡C), 7.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, Ph-C≡C), 7.99 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, Anthryl-H), 8.42 (s, 1 H, Anthryl-H), 8.62 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, Anthryl-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 41.5 (α-CH<sub>2</sub>), 89.3 (Ethin C), 100.3 (Ethin C), 109.9 (C-3a o. C-6a), 110.2 (C-3a o. C-6a), 125.3, 125.6, 125.7, 126.3,



126.6, 126.8, 127.2, 127.9, 128.3, 128.5, 128.8, 128.9, 130.6, 131.9, 132.1, 132.7, 147.4 (C-3 o. C-6), 148.8 (C-3 o. C-6), 162.6 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 491 nm (4.485), 423 (4.328), 262 (4.947). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 579 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0226$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 490$  nm) = 42%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max}$  = 618 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 600 (100) [M<sup>+</sup>], 583 (10) [M<sup>+</sup>-OH], 557 (6) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]. – C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (600.7): ber. C 83.97 H 6.04 N 4.66; gef. C 83.79 H 5.95 N 4.62.

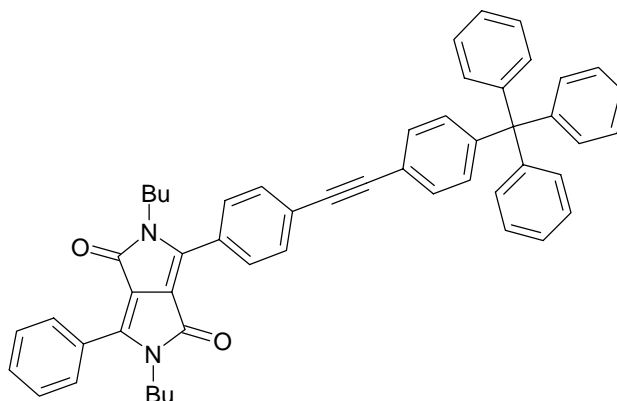
### 36. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-[4-(1-methyl-1,2-dihydrobenz[c,d]indol-2-on-6-ylethynyl)phenyl]-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (79)



Verbindung **79** wurde, wie unter **31**. beschrieben, aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethynylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**, 213 mg, 0.500 mmol), Dimethylaminotrimethylzinn (0.10 ml, 0.60 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (29 mg, 0.025 mmol) und 4-Iodnaphtolactam (155 mg, 0.500 mmol) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 127 mg (42%), Schmp. 236 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3059$  cm<sup>-1</sup>, 2956, 2930, 2871, 2199 (C≡C), 1711, 1674, 1631, 1602, 1497, 1458, 1388, 1352, 1317, 1263, 1207, 1161, 1091, 1017, 843, 821, 771, 739, 693, 652, 630, 593. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.86$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.44 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.79 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 6.82 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1 H, Naphtolactam 2-H), 7.50 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.67 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1 H, Naphtolactam 3-H), 7.73 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ph-C≡C 3,5-H), 7.80 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 2,6-H und Naphtolactam 6-H), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ph-C≡C 2,6-H), 8.08 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1 H, Naphtolactam 7-H), 8.33 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, Naphtolactam 5-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.63$  (CH<sub>3</sub>), 20.01 (CH<sub>2</sub>), 26.38 (NCH<sub>3</sub>), 31.54 (CH<sub>2</sub>), 41.67 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 89.49 (Ethin C), 93.54 (Ethin C), 104.64, 109.82 (C-3a o. C-6a), 110.24 (C-3a o. C-6a), 114.08, 124.93, 125.01, 126.04, 126.59, 127.75, 128.10, 128.74,

128.81, 128.94, 129.17, 129.41, 129.59, 131.23, 131.67, 133.32, 140.45, 147.44 (C-3 o. C-6), 148.90 (C-3 o. C-6), 162.64 (C-1 o. C-4), 162.68 (C-1 o. C-4), 168.11. – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 486 nm (4.461), 410 (4.290), 349 (4.136), 281 (4.561), 269 (4.559). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 564 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0320$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 486$  nm) = 60%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max} = 585$  nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 605 (100) [M<sup>+</sup>], 588 (12) [M<sup>+</sup>-OH], 562 (6) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 506 (5) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>40</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (605.7): ber. C 79.32 H 5.82 N 6.94; gef. C 78.97 H 5.83 N 6.94.

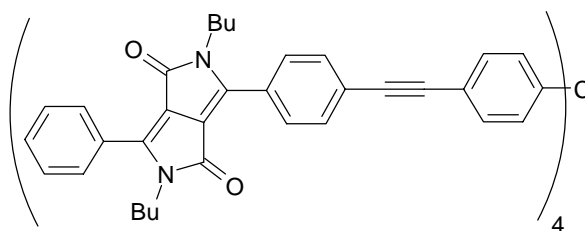
**37. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-{4-[4-(1,1,1-triphenylmethyl)phenylethynyl]phenyl}-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (80)**



Verbindung **80** wurde, wie unter **31**. beschrieben, aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethinylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**, 425 mg, 1.00 mmol), Dimethylaminotrimethylzinn (0.20 ml, 1.2 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (58 mg, 0.050 mmol) und 1-Iod-4-(1,1,1-triphenyl)methylbenzol<sup>[129]</sup> (446 mg, 1.00 mmol) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Man erhielt ein orangefarbenes Öl, das nach 12 h bei 4 °C kristallisierte. Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 245 mg (33%), rote, sternförmig verwachsene Nadelchen, Schmp. 223 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055$  cm<sup>-1</sup>, 2962, 2926, 2855, 2189 (C≡C), 1677, 1593, 1510, 1491, 1437, 1391, 1261, 1094, 1022, 802, 749, 701, 633, 541, 519. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.72 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.16-7.32 (m, 17 H, -Ph-CPh<sub>3</sub> 3,5-H, CPh<sub>3</sub>), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2 H, -Ph-CPh<sub>3</sub> 2,6-H), 7.53 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.65 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2 H, PP-Ph-C≡C 3,5-H), 7.81 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2 H, PP-Ph-

C≡C 2,6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $\text{CH}_3$ ),  $20.0$  ( $\text{CH}_2$ ),  $31.5$  ( $\text{CH}_2$ ),  $41.7$  ( $\alpha\text{-CH}_2$ ),  $65.0$  ( $\underline{\text{C}}\text{-Ph}_3$ ),  $89.0$  (Ethin C),  $92.2$  (Ethin C),  $109.8$  (C-3a o. C-6a),  $110.2$  (C-3a o. C-6a),  $120.3$ ,  $126.1$ ,  $126.2$ ,  $127.6$ ,  $127.7$ ,  $128.2$ ,  $128.6$ ,  $128.7$ ,  $128.9$ ,  $130.9$ ,  $131.1$ ,  $131.2$ ,  $131.9$ ,  $146.3$ ,  $147.5$ ,  $147.8$  (C-3 o. C-6),  $148.8$  (C-3 o. C-6),  $162.7$  (C-1,4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) =  $484$  nm ( $4.384$ ),  $339$  ( $4.425$ ),  $281$  ( $4.509$ ). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 562$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0268$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 483$  nm) =  $78\%$ . – FL (Festkörper):  $\lambda_{\text{max}} = 586$  nm. – MS ( $70$  eV);  $m/z$  (%):  $742$  ( $100$ ) [ $\text{M}^+$ ],  $725$  ( $10$ ) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ],  $699$  ( $6$ ) [ $\text{M}^+\text{-C}_3\text{H}_7$ ]. –  $\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$  ( $743.0$ ): ber. C  $85.68$  H  $6.24$  N  $3.77$ ; gef. C  $85.57$  H  $5.83$  N  $3.71$ .

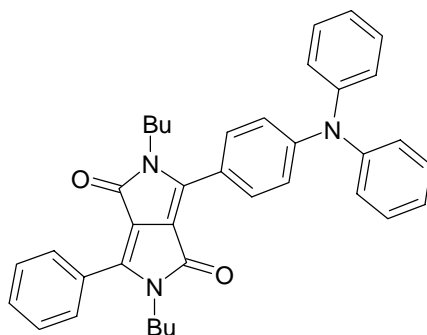
### 38. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-{4-[4-(1,1,1-triphenylmethyl)phenylethynyl]phenyl}-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**81**)



Verbindung **81** wurde, wie unter **31**. beschrieben, aus 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-ethinylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**63**,  $425$  mg,  $1.00$  mmol), Dimethylaminotrimethylzinn ( $0.20$  ml,  $1.2$  mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium ( $58$  mg,  $0.050$  mmol) und Tetra(4-iodphenyl)methan<sup>[130]</sup> ( $206$  mg,  $0.250$  mmol) hergestellt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Anschließend wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb.  $100$  mg ( $20\%$ ), orangefarbene Prismen, Schmp.  $258$  °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3058$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $2956$ ,  $2929$ ,  $2870$ ,  $2212$ ,  $1678$ ,  $1608$ ,  $1592$ ,  $1510$ ,  $1493$ ,  $1447$ ,  $1411$ ,  $1389$ ,  $1365$ ,  $1313$ ,  $1164$ ,  $1088$ ,  $1018$ ,  $950$ ,  $918$ ,  $841$ ,  $820$ ,  $785$ ,  $770$ ,  $738$ ,  $691$ ,  $651$ ,  $629$ ,  $613$ ,  $594$ ,  $543$ . –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  ( $m_c$ ,  $6$  H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.27$  ( $m_c$ ,  $4$  H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.59$  ( $m_c$ ,  $4$  H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.72$  ( $m_c$ ,  $4$  H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ),  $7.16\text{-}7.32$  ( $m$ ,  $17$  H, -Ph-CPh<sub>3</sub> 3,5-H, CPh<sub>3</sub>),  $7.45$  ( $d$ ,  $^3J = 9.0$  Hz,  $2$  H, -Ph-CPh<sub>3</sub> 2,6-H),  $7.53$  ( $m_c$ ,  $3$  H, Ph 3,4,5-H),  $7.65$  ( $d$ ,  $^3J = 9.0$  Hz,  $2$  H, PP-Ph-C≡C 3,5-H),  $7.81$  ( $m_c$ ,  $2$  H, Ph 2,6-H),  $7.83$  ( $d$ ,  $^3J = 9.0$  Hz,  $2$  H, PP-Ph-C≡C 2,6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.6$  ( $\text{CH}_3$ ),  $20.0$  ( $\text{CH}_2$ ),  $31.5$  ( $\text{CH}_2$ ),  $41.7$  ( $\alpha\text{-CH}_2$ ),  $65.0$  ( $\underline{\text{C}}\text{-Ph}_3$ ),  $89.0$  (Ethin C),  $92.2$  (Ethin C),  $109.8$  (C-3a o. C-6a),  $110.2$  (C-3a o. C-6a),  $120.3$ ,  $126.1$ ,  $126.2$ ,  $127.6$ ,  $127.7$ ,  $128.2$ ,  $128.6$ ,  $128.7$ ,  $128.9$ ,  $130.9$ ,  $131.1$ ,  $131.2$ ,  $131.9$ ,

146.3, 147.5, 147.8 (C-3 o. C-6), 148.8 (C-3 o. C-6), 162.7 (C-1,4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 484 nm (4.977), 341 (5.051), 281 (5.067). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 562 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0270$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 485$  nm) = 82%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max}$  = 586 nm. – MS (FAB);  $m/z$  (%): 2011 [M<sup>+</sup>+3 H], 1588. – C<sub>137</sub>H<sub>124</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (2010.6): ber. C 81.84 H 6.22 N 5.57; gef. C 81.61 H 6.21 N 5.49.

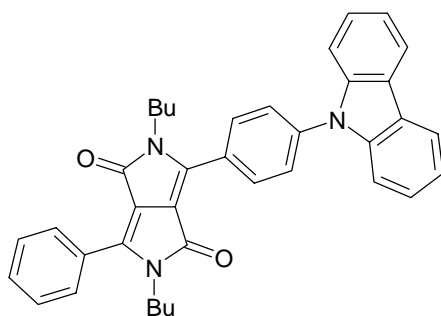
### 39. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-*N,N'*-diphenylaminophenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (83)



3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**30**, 360 mg, 0.750 mmol), Diphenylamin (140 mg, 0.825 mmol), Natrium-*t*-butylat (86 mg, 0.90 mmol), Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium (14 mg, 15  $\mu$ mol) und Tri(*o*-tolyl)phosphin (18 mg, 60  $\mu$ mol) wurden in 10 ml trockenem und entgastem Toluol suspendiert und 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 35 mg (8%), rote Prismen, Schmp. 263 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3061$  cm<sup>-1</sup>, 2956, 2931, 2871, 1673, 1608, 1588, 1505, 1491, 1448, 1390, 1366, 1334, 1297, 1194, 1183, 1091, 1076, 1027, 1002, 951, 899, 840, 788, 756, 738, 699, 654, 639, 617, 525, 410. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.88$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.79 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup> $J = 9.0$  Hz, 2 H, Ph-N 3,5-H), 7.12 (t, <sup>3</sup> $J = 7.8$  Hz, 2 H, Ph<sub>2</sub>N 4-H), 7.17 (d, <sup>3</sup> $J = 7.8$  Hz, 4 H, Ph<sub>2</sub>N 2,6-H), 7.31 (t, <sup>3</sup> $J = 7.8$  Hz, 4 H, Ph<sub>2</sub>N 3,5-H), 7.49 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.75 (d, <sup>3</sup> $J = 9.0$  Hz, 2 H, Ph-N 2,6-H), 7.77 (d, <sup>3</sup> $J = 7.2$  Hz, 2 H, Ph 2,6-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.6$  (CH<sub>3</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 20.1 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 41.7 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 42.1

( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 108.5 (C-3a o. C-6a), 109.9 (C-3a o. C-6a), 120.1, 124.7, 126.1, 128.6, 128.7, 128.8, 129.6, 130.2, 130.7, 146.4, 146.6, 149.1 (C-3 o. C-6), 150.6 (C-3 o. C-6), 162.7 (C-1 o. C-4), 163.2 (C-1 o. C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 510 nm (4.497), 410 (4.033), 283 (4.418). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 565 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0299$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495$  nm) = 89%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max}$  = 607 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 567 (100) [M<sup>+</sup>], 550 (9) [M<sup>+</sup>-OH], 284 (9) [M<sup>2+</sup>]. – C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (567.7): ber. C 79.14 H 6.64 N 7.29; gef. C 79.54 H 6.54 N 7.29.

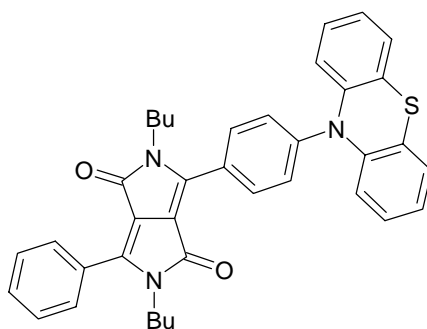
#### 40. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-*N*-carbazolylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (84)



3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**30**, 360 mg, 0.750 mmol), Carbazol (150 mg, 0.900 mmol), Kaliumphosphat (223 mg, 1.05 mmol), Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium (10 mg, 11  $\mu$ mol) und Tri(*t*-butyl)phosphin (9 mg, 4  $\mu$ mol) wurden in 5 ml trockenem und entgastem Dimethoxyethan suspendiert und 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 5 ml Chloroform versetzt, zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus *n*-Butanol umkristallisiert. Ausb. 195 mg (46%), orangegelbe Kristalle, Schmp. 294 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3056$  cm<sup>-1</sup>, 2957, 2931, 2871, 1674, 1610, 1512, 1493, 1479, 1451, 1388, 1363, 1335, 1317, 1230, 1173, 1089, 1017, 949, 916, 840, 784, 771, 750, 724, 690, 660, 647, 622, 566, 534, 442, 423. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.87$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.79 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.86 (m<sub>c</sub>, 2 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.31 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, Carbazolyl 5-H), 7.43 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, Carbazolyl 5-H), 7.54 (m<sub>c</sub>, 5 H, Ph 3,4,5-H und Carbazolyl 6-H), 7.77 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 2 H, Ph-N 3,5-H), 7.83 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 8.04 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 2 H, Ph-N 2,6-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 2 H, Carbazolyl 3-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 13.6$  (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 20.1 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 41.8 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 41.9 ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 109.8, 109.9 (C-3a o. C-6a), 110.1 (C-3a o. C-6a), 120.4, 120.6, 123.8, 126.2, 126.8, 128.2, 128.8, 128.9, 130.4, 130.9, 131.2, 140.3, 147.4 (C-3 o. C-6), 148.8 (C-3 o. C-6), 162.7 (C-1 o. C-4), 162.8 (C-1 o. C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 481 nm (4.325), 394 (3.870), 339 (3.820), 292 (4.447), 270 (4.556). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 534 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0344$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495$  nm) = 81%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\max}$  = 555 nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 565 (100) [M<sup>+</sup>], 548 (12) [M<sup>+</sup>-OH], 522 (5) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 466 (5) [M<sup>+</sup>-Bu-N=C=O]. – C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (565.7): ber. C 80.68 H 6.24 N 7.43; gef. C 80.72 H 6.51 N 7.36.

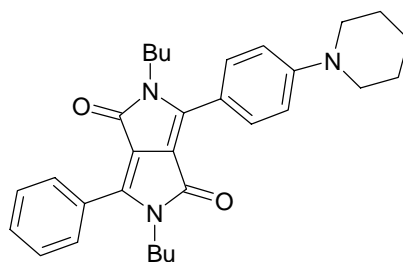
#### 41. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-*N*-phenothiazinylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (85)



3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**30**, 270 mg, 0.563 mmol), Phenothiazin (135 mg, 0.676 mmol), Kaliumphosphat (167 mg, 0.788 mmol), Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium (8 mg, 8  $\mu$ mol) und Tri(*t*-butyl)phosphin (7 mg, 34  $\mu$ mol) wurden in 5 ml trockenem und entgastem Dimethoxyethan suspendiert und 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 5 ml Chloroform versetzt, zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 128 mg (38%), dunkelrote Nadelchen, Schmp. 270 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3062$  cm<sup>-1</sup>, 2956, 2930, 2870, 1672, 1605, 1584, 1503, 1460, 1444, 1389, 1366, 1308, 1281, 1261, 1236, 1203, 1183, 1092, 949, 920, 830, 791, 770, 736, 693, 654, 638, 617, 573, 545, 467. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.84$  (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 2 H, Ph-N 3,5-H), 7.08 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 2

H, Phenothiazin-H), 7.28 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, Phenothiazin-H), 7.31 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, Phenothiazin-H), 7.50 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.78 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2 H, Ph 2,6-H), 7.86 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, Ph-N 2,6-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_2$ ), 20.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 41.8 ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), 109.0 (C-3a o. C-6a), 109.9 (C-3a o. C-6a), 120.5, 122.9, 123.3, 125.0, 127.1, 128.1, 128.3, 128.6, 128.8, 129.6, 130.6, 130.9, 141.9, 146.5, 147.4 (C-3 o. C-6), 148.3 (C-3 o. C-6), 162.6 (C-1 o. C-4), 162.9 (C-1 o. C-4). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 491 nm (4.378), 389 (3.951), 259 (4.634). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 560$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0275$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 489$  nm) = 12%. – FL (Festkörper):  $\lambda_{\text{max}} = 600$  nm. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 597 (100) [ $\text{M}^+$ ], 580 (4) [ $\text{M}^+\text{-OH}$ ], 498 (2) [ $\text{M}^+\text{-Bu-N=C=O}$ ]. –  $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2$  (597.8): ber. C 76.35 H 5.90 N 7.03 S 5.36; gef. C 75.84 H 6.01 N 7.27 S 5.39.

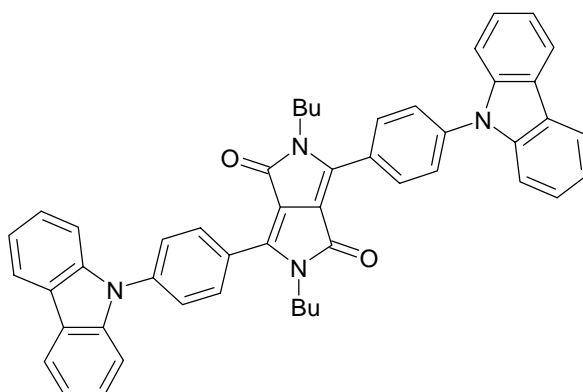
#### 42. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3-(4-*N*-piperidinylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (86)



3-(4-Bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydro-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**30**, 360 mg, 0.750 mmol), Piperidin (0.089 ml, 0.90 mmol), Kaliumphosphat (223 mg, 1.05 mmol), Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium (10 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ) und Tri(*t*-butyl)phosphin (9 mg, 4  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 5 ml trockenem und entgastem Dimethoxyethan suspendiert und 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausb. 121 mg (31%), rote Nadelchen, Schmp. 238 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3061$   $\text{cm}^{-1}$ , 2932, 2870, 1669, 1602, 1573, 1511, 1449, 1391, 1365, 1240, 1207, 1127, 1092, 1022, 919, 829, 788, 772, 740, 693, 628. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (m<sub>c</sub>, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.69 (m<sub>c</sub>, 10 H,  $\text{CH}_2$ , *n*-Butyl- und Piperidinyl-H), 3.39 (t, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$ , Piperidinyl-H), 3.80 (m<sub>c</sub>, 4 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 6.91 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H, Ph-N 3,5-H),

7.44 (m<sub>c</sub>, 3 H, Ph 3,4,5-H), 7.74 (m<sub>c</sub>, 2 H, Ph 2,6-H), 7.82 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2 H, Ph-N 2,6-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub>), 20.1 (CH<sub>2</sub>), 24.4 (CH<sub>2</sub>), 25.4 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 41.7 (α-CH<sub>2</sub>), 42.1 (α-CH<sub>2</sub>), 48.6 (α-CH<sub>2</sub>), 107.7 (C-3a o. C-6a), 110.0 (C-3a o. C-6a), 128.6, 128.8, 130.5, 130.7, 145.5, 149.8 (C-3 o. C-6), 153.1 (C-3 o. C-6), 162.6 (C-1 o. C-4), 163.4 (C-1 o. C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 507 nm (4.469), 398 (4.065), 275 (4.461). – FL (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 571 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.0237 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100%, λ<sub>excit.</sub> = 495 nm) = 90%. – FL (Festkörper): λ<sub>max</sub> = 609 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 483 (100) [M<sup>+</sup>], 466 (7) [M<sup>+</sup>-OH]. – C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (483.7): ber. C 76.99 H 7.71 N 8.69; gef. C 77.07 H 7.75 N 8.54.

### 43. 2,5-Dibutyl-2,5-dihydro-3,6-bis(4-N-carbazolylphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (87)

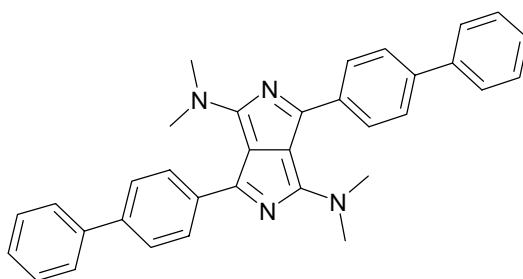


3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,5-dibutyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**31**, 419 mg, 0.750 mmol), Carbazol (301 mg, 1.80 mmol), Kaliumphosphat (594 mg, 2.80 mmol), Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium (20 mg, 22 μmol) und Tri(*t*-butyl)phosphin (18 mg, 89 μmol) wurden in 10 ml trockenem und entgastem Dimethoxyethan suspendiert und 48 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 302 mg (55%), orange Nadelchen, Schmp. > 300 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3054 cm<sup>-1</sup>, 2957, 2931, 2870, 1673, 1604, 1512, 1478, 1450, 1387, 1362, 1335, 1317, 1226, 1173, 1119, 1089, 1015, 914, 842, 748, 723, 651, 622, 566, 531, 448, 423. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.91 (m<sub>c</sub>, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m<sub>c</sub>, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (m<sub>c</sub>, 4 H, α-



CH<sub>2</sub>), 7.31 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4 H, Carbazolyl 5-H), 7.43 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4 H, Carbazolyl 5-H), 7.55 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4 H, Carbazolyl 6-H), 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, Ph-N 3,5-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H, Ph-N 2,6-H), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4 H, Carbazolyl 3-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 (CH<sub>3</sub>), 20.1 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 42.0 (α-CH<sub>2</sub>), 109.9, 110.1 (C-3a und C-6a), 120.4, 120.6, 123.8, 126.2, 126.6, 126.8, 130.4, 140.2, 140.4, 147.6 (C-3 und C-6), 162.8 (C-1 und C-4). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 496 nm (4.466), 397 (4.265), 339 (4.161), 281 (4.756), 240 (4.967). – FL (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 559 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.0227 in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100%, λ<sub>excit.</sub> = 494 nm) = 95%. – FL (Festkörper): λ<sub>max</sub> = 600 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 730 (100) [M<sup>+</sup>], 713 (7) [M<sup>+</sup>-OH], 687 (4) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 365 (5) [M<sup>2+</sup>]. – C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (730.9): ber. C 82.16 H 5.79 N 7.67; gef. C 82.20 H 5.79 N 7.59.

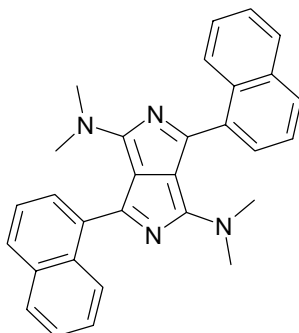
#### 44. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-bis(biphenyl-4-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (99)



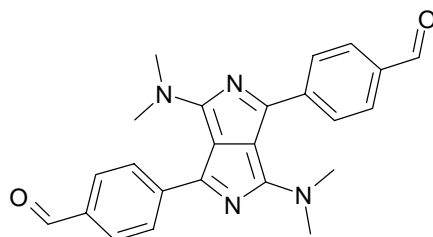
In 25 ml entgastem Dimethoxyethan wurden *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-dichlorpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (**94**, 260 mg, 1.00 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (81 mg, 0.070 mmol) 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 4-Biphenylboronsäure (436 mg, 2.20 mmol) und 2 N Kaliumcarbonat-Lösung (3 ml) wurde 12 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 25 ml Chloroform versetzt und dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Methanol/Triethylamin 9:1:0.2). Anschließend wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 160 mg (32%), schwerlösliche, violette, metallisch glänzende Plättchen, Schmp. 221 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055 cm<sup>-1</sup>, 3028, 2919, 2886, 2802, 1607, 1574, 1528, 1501, 1480, 1446, 1401, 1368, 1311, 1293, 1217, 1144, 1127, 1113, 1061, 1044, 1016, 1006, 929, 855, 775, 749, 727, 695, 655, 617, 555, 488. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 529 nm (4.241), 318

(4.477), 248 (4.470). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 599 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0123$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 480$  nm) = 8%. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 494 (100) [M<sup>+</sup>], 479 (27) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 465 (35) [M<sup>+</sup>-29]. – C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub> (494.6): ber. C 82.56 H 6.11 N 11.33; gef. C 82.52 H 6.13 N 11.12.

**45. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-bis(1-naphthyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (100)**

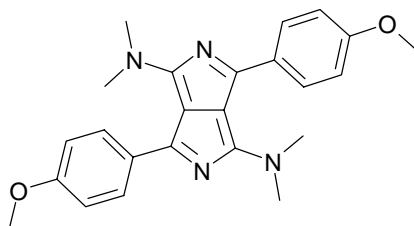


Verbindung **100** wurde, wie unter **44.** beschrieben, aus *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-dichlorpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (**94**, 260 mg, 1.00 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (80 mg, 0.069 mmol), 1-Naphthalinboronsäure (378 mg, 2.19 mmol) und 2 N Kaliumcarbonat-Lösung (3 ml) in 20 ml DME hergestellt. Das nach dem Ausschütteln erhaltene Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Methanol/Triethylamin 9:0.5:0.2). Anschließend wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 243 mg (55%), rote Kristallblöcke, Schmp. 221 °C (Zers). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3044$  cm<sup>-1</sup>, 2920, 2804, 1941, 1824, 1570, 1516, 1500, 1458, 1413, 1398, 1356, 1286, 1258, 1238, 1220, 1190, 1160, 1137, 1088, 1058, 1018, 986, 922, 866, 826, 810, 783, 746, 738, 718, 683, 663, 631, 619, 553, 511, 467, 446. – <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.73$  (s, 12 H, NCH<sub>3</sub>), 7.43-7.50 (m, 6 H, Naphthyl-H), 7.65 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H, Naphthyl-H), 7.82 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4 H, Naphthyl-H), 8.27 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2 H, Naphthyl-H). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 40.6$  (NCH<sub>3</sub>), 121.5 (C-3a,6a), 124.5, 126.0, 126.3, 127.0, 127.2, 128.1, 128.9, 132.6, 133.2, 135.6, 159.5 (C-1,4), 162.2 (C-3,6). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 503 nm (4.243), 346 (4.146), 271 (4.281). – FL (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 622 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0248$  in CHCl<sub>3</sub>, Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495$  nm) = 2%. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 442 (100) [M<sup>+</sup>], 427 (29) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 413 (29) [M<sup>+</sup>-29]. – C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> (442.6): ber. C 81.42 H 5.93 N 12.66; gef. C 81.55 H 5.91 N 11.49.

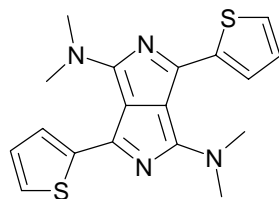
**46. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-bis(4-formylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-diamin (101)**

Verbindung **101** wurde, wie unter **44.** beschrieben, aus *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-dichlorpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-diamin (**94**, 1.00 g, 3.86 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (161 mg, 0.139 mmol), 4-Formylphenylboronsäure (1.16 g, 7.72 mmol) und 2 N Kaliumcarbonat-Lösung (12 ml) in 50 ml DME hergestellt. Das nach dem Ausschütteln erhaltene Rohprodukt wurde mit einem Soxhlet-Extraktor mit 50 ml Cyclohexan extrahiert. Nach dem Abkühlen der Cyclohexanlösung auf 0 °C fiel ein schwarzes Pulver aus, das abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert wurde. Ausb. 723 mg (47%), dunkelviolette, metallisch glänzende Plättchen, Schmp. 237 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3048  $\text{cm}^{-1}$ , 2923, 2731, 1699, 1611, 1579, 1523, 1487, 1451, 1411, 1364, 1301, 1281, 1206, 1165, 1123, 1101, 1060, 1036, 1011, 925, 838, 758, 724, 699, 628, 521. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.04 (s, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.76 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 4 H, Ph 2,6-H), 7.93 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 4 H, Ph 3,5-H), 10.06 (s, 2H, CHO). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 47.73 ( $\text{NCH}_3$ ), 120.64 (C-3a,6a), 128.95 (C-2',6'), 129.77 (C-3',5'), 136.55 (C-1'), 142.48 (C-4'), 160.30 (C-1,4), 161.51 (C-3,6). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 551 nm (4.124), 321 (4.488), 253 (4.271). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 603 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.0258 in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi$  = 100%,  $\lambda_{\text{excit.}}$  = 472 nm) = 2%. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 398 (100) [ $\text{M}^+$ ], 383 (21) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 369 (64) [ $\text{M}^+ - 29$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (398.5): ber. C 72.34 H 5.57 N 14.06; gef. C 72.19 H 5.51 N 13.99.

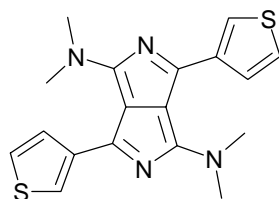
**47. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-bis(4-methoxyphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-diamin  
(102)**



Verbindung **102** wurde, wie unter **44.** beschrieben, aus *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-dichlorpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-diamin (**94**, 260 mg, 1.00 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (80 mg, 0.069 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (334 mg, 2.20 mmol) und 2 N Kaliumcarbonat-Lösung (3 ml) in 20 ml DME hergestellt. Das nach dem Ausschütteln erhaltene Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Methanol/Triethylamin 9:1:0.2). Anschließend wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 240 mg (60%), dunkelrote Blöcke, Schmp. 202 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$ , 3030, 3002, 2935, 2837, 2803, 2545, 2033, 1575, 1523, 1489, 1460, 1440, 1408, 1367, 1306, 1283, 1248, 1172, 1140, 1128, 1106, 1041, 1025, 1006, 965, 928, 839, 800, 786, 763, 750, 737, 714, 695, 673, 638, 615, 592, 529, 455, 425. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.04$  (s, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.84 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.92 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 4 H, Ph 3,5-H), 7.60 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 4 H, Ph 2,6-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.8$  ( $\text{NCH}_3$ ), 55.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 113.3 (C-3',5'), 119.8 (C-3a,6a), 129.9 (C-1'), 131.1 (C-2',6'), 160.8 (C-4'), 161.5 (C-1,4), 161.8 (C-3,6). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 518 nm (4.239), 355 (4.297), 280 (4.200), 254 (4.155). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 610$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0286$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495$  nm) = 3%. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 402 (100) [ $\text{M}^+$ ], 387 (48) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 373 (64) [ $\text{M}^+ - 29$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4$  (402.5): ber. C 71.62 H 6.51 N 13.92; gef. C 71.82 H 6.40 N 13.77.

**48. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-bis(2-thienyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (103)**

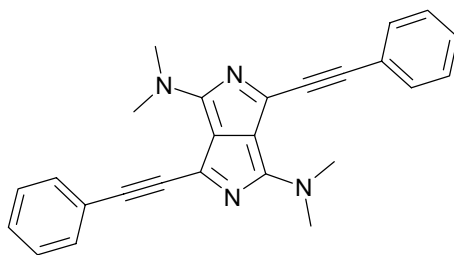
Verbindung **101** wurde, wie unter **44.** beschrieben, aus *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-dichlorpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (**94**, 314 mg, 1.17 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (80 mg, 0.069 mmol), 2-Thienylboronsäure (300 mg, 2.34 mmol) und 2 N Kaliumcarbonat-Lösung (4 ml) in 20 ml DME hergestellt. Nach Kühlen des Reaktionsgemisches auf 0 °C bildete sich ein roter Niederschlag, der abfiltriert und aus Methylcyclohexan umkristallisiert wurde. Ausb. 332 mg (80%), rote, metallisch glänzende Plättchen, Schmp. 245 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3066 \text{ cm}^{-1}$ , 2922, 1582, 1533, 1492, 1458, 1412, 1371, 1281, 1226, 991, 911, 850, 765, 730, 710, 610. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.13$  (s, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.08 (dd,  $^3J = 5.1$  Hz, dd,  $^3J = 3.7$  Hz, 2 H, Thienyl 4'-H), 7.13 (dd,  $^3J = 3.7$  Hz, dd,  $^3J = 1.2$  Hz, 2 H, Thienyl 3'-H), 7.42 (dd,  $^3J = 5.1$  Hz, dd,  $^3J = 1.2$  Hz, 2 H, Thienyl 5'-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.34$  ( $\text{NCH}_3$ ), 119.48 (C-3a,6a), 126.70 (C-4'), 128.18 (C-3'), 129.98 (C-5'), 139.55 (C-2'), 153.61 (C-1,4), 160.90 (C-3,6). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 554 nm (4.228), 370 (4.234), 308 (4.281). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 590$  nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0267$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495$  nm) = 1%. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 354 (100) [ $\text{M}^+$ ], 339 (21) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 325 (35) [ $\text{M}^+ - 29$ ]. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$  (354.5): ber. C 60.99 H 5.12 N 15.80 S 18.09; gef. C 61.29 H 5.15 N 15.76 S 18.12.

**49. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-bis(3-thienyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (104)**

Verbindung **104** wurde, wie unter **44.** beschrieben, aus *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-dichlorpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (**94**, 260 mg, 1.00 mmol), Tetrakis(triphenyl-

phosphin)palladium (80 mg, 0.069 mmol), 3-Thienylboronsäure (282 mg, 2.20 mmol) und 2 N Kaliumcarbonat-Lösung (4 ml) in 20 ml DME hergestellt. Das nach dem Ausschütteln erhaltene Rohprodukt wurde chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Chloroform/Methanol/Triethylamin 9:0.5:0.2). Anschließend wurde aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausb. 75 mg (22%), rote Nadelchen, Schmp. 273 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3096  $\text{cm}^{-1}$ , 3079, 2918, 2866, 2798, 2197, 1588, 1540, 1495, 1456, 1407, 1395, 1362, 1326, 1276, 1208, 1141, 1083, 1057, 1044, 941, 887, 858, 823, 750, 712, 653, 612, 599, 470. –  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.06 (s, 12 H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.30 (dd,  $^3J$  = 4.8 Hz, dd,  $^3J$  = 3.0 Hz, 2 H, Thienyl 4'-H), 7.39 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 2 H, Thienyl 5'-H), 7.52 (d,  $^4J$  = 2.4 Hz, 2 H, Thienyl 5'-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 41.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 119.8 (C-3a,6a), 124.7 (Thienyl-C), 126.5 (Thienyl-C), 128.5 (Thienyl-C), 138.3 (C-3'), 156.8 (C-1,4), 160.7 (C-3,6). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 514 nm (4.181), 303 (4.200). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 585 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E$  = 0.0246 in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi$  = 100%,  $\lambda_{\text{excit.}}$  = 495 nm) = 1%. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 354 (100) [ $\text{M}^+$ ], 339 (32) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 325 (39) [ $\text{M}^+ - 29$ ]. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$  (354.5): ber. C 60.99 H 5.12 N 15.80 S 18.09; gef. C 61.29 H 5.15 N 15.76 S 18.12.

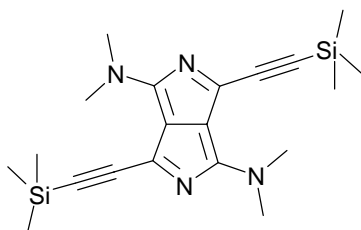
#### 50. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-bis(phenylethynyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (105)



In 10 ml trockenem und entgastem Toluol wurden *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-dichlorpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (**94**, 260 mg, 1.00 mmol), Triethylamin (1.4 ml, 10 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (92 mg, 0.080 mmol) und Kupfer(Diodid) (57 mg, 0.30 mmol) suspendiert und unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Innerhalb von 30 min wurde langsam Phenylacetylen (0.23 ml, 2.1 mmol) zugetropft und anschließend 12 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in Chloroform aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand zweimal chromatographisch gereinigt (1.Säule: Kieselgel, Laufmittel: Chloroform/Methanol/Triethylamin 9:1.5:0.2; 2.Säule: Aluminiumoxid (Typ 507

C neutral, 100-125 mesh), Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 70 mg (18%), schwarzrotes, metallisch glänzendes Pulver, Schmp. 127 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057 \text{ cm}^{-1}$ , 2915, 2863, 2195, 1979, 1865, 1585, 1505, 1481, 1439, 1418, 1395, 1367, 1351, 1282, 1248, 1154, 1083, 1064, 1026, 998, 949, 905, 832, 755, 731, 702, 683, 620, 575, 526, 471. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.35$  (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.65 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.36 ( $m_c$ , 6 H, Phenyl-H), 7.49 (d,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 4 H, Phenyl-H). –  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.7$  ( $\text{NCH}_3$ ), 88.3 (Ethin C), 98.0 (Ethin C), 122.3, 124.2, 128.5, 129.3, 131.6, 142.3 (C-1,4), 158.8 (C-3,6). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 610 nm (4.516), 374 (4.407), 323 (4.494), 276 (4.177). – FL ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 622 \text{ nm}$ . – Fluoreszenzquantenausbeute ( $E = 0.0327$  in  $\text{CHCl}_3$ , Referenz 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuretetramethylester mit  $\Phi = 100\%$ ,  $\lambda_{\text{excit.}} = 495 \text{ nm}$ ) = 7%. – MS (70 eV);  $m/z$  (%): 390 (100) [ $\text{M}^+$ ], 375 (48) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 361 (26) [ $\text{M}^+ - 29$ ]. –  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (390.5): ber. C 79.97 H 5.68 N 14.35; gef. C 80.31 H 5.77 N 13.65.

### 51. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-bis(phenylethynyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (106)



In 10 ml trockenem und entgastem Toluol wurden *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3,6-dichlorpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-diamin (**94**, 260 mg, 1.00 mmol), Triethylamin (1.4 ml, 10 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (92 mg, 0.080 mmol) und Kupfer(Diodid) (57 mg, 0.30 mmol) suspendiert und unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Innerhalb von 30 min wurde langsam Trimethylsilylacetylen (0.30 ml, 2.1 mmol) zugetropft und anschließend 12 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und zweimal chromatographisch gereinigt (1.Säule: Kieselgel, Laufmittel: Chloroform/Methanol/Triethylamin 9:1.5:0.2; 2.Säule: Aluminiumoxid (type 507 C neutral, 100-125 mesh), Laufmittel: Chloroform/Essigsäureethylester 20:1). Anschließend wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 34 mg (9%), rot-violette Plättchen, Schmp. 112 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$ , 2151, 1588, 1495, 1413, 1347, 1269, 1217, 1088, 950, 847, 759, 701, 640, 602, 500, 419. –  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.20$  (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.29 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.51

(s, 6 H, NCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.6 (SiMe<sub>3</sub>), 30.3 (NCH<sub>3</sub>), 103.2 (Ethin-C), 105.2 (Ethin-C), 124.8 (C-3a,6a), 142.9 (C-1,4), 159.1 (C-3,6). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 595 nm (4.485), 551 (4.116), 342 (4.258), 249 (4,524). – FL (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 601 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 382 (100) [M<sup>+</sup>], 367 (38) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 353 (15) [M<sup>+</sup>-29]. – C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (382.7): ber. C 62.78 H 7.90 N 14.64; gef. C 62.93 H 7.74 N 14.72.



## E Anhang: Daten zu den Röntgen-Kristallstrukturanalysen

### 1. Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **30** (Archivnummer M1991)

Ein geeigneter Kristall wurde durch schrittweises Abkühlen einer Lösung von **30** in DMSO gezüchtet.

*Kristallographische Daten:* C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  $M = 558.31$ ; triclin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 14.730(7)$ ,  $b = 14.866(8)$ ,  $c = 14.905(9)$  Å,  $\alpha = 103.56(4)$ ,  $\beta = 109.52(4)$ ,  $\gamma = 116.08(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 2467(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 1.503$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.311$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1128$ . *Datensammlung:* ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Scan-Breite  $(0.77 + 0.55 \tan \theta)^\circ$ ,  $\theta_{\max} = 24.00$ ,  $\theta_{\min} = 2.38$ , Kristallgröße 0.53 x 0.43 x 0.37 mm, maximale Meßzeit 60 s, Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), 7907 gemessene Reflexe, 7575 unabhängige Reflexe, 4586 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ ; *verfeinerte Parameter:* 587/0. *Strukturlösung:* SHELXS86, Verfeinerung mit SHELXL93.  $R1 = 0.0675$  und  $wR2 = 0.1348$  für  $2\sigma I$ ;  $R1 = 0.1162$  und  $wR2 = 0.1577$  für alle Daten; *maximale bzw. minimale Restelektronendichte:* 0.691 bzw.  $-0.521$  eÅ<sup>-3</sup>.

Atomkoordinaten:

| Atom  | x        | y        | z        | U (eq) |
|-------|----------|----------|----------|--------|
| Br(1) | 929(1)   | 6767(1)  | 4880(1)  | 105(1) |
| Br(2) | 2037(1)  | -1450(1) | -2341(1) | 90(1)  |
| O(1)  | -92(4)   | 1663(4)  | -1031(3) | 69(1)  |
| O(2)  | 3062(4)  | 3637(4)  | 3588(4)  | 65(1)  |
| N(1)  | 242(4)   | 2958(4)  | 481(4)   | 51(1)  |
| N(2)  | 2768(5)  | 2385(4)  | 2071(4)  | 55(1)  |
| C(1)  | 433(6)   | 2194(5)  | -58(5)   | 55(2)  |
| C(2)  | 927(5)   | 3416(5)  | 1581(5)  | 48(2)  |
| C(3)  | 1570(5)  | 2967(5)  | 1779(5)  | 45(2)  |
| C(4)  | 2514(6)  | 3096(5)  | 2608(5)  | 52(2)  |
| C(5)  | 2018(5)  | 1866(5)  | 976(5)   | 47(2)  |
| C(6)  | 1297(5)  | 2225(5)  | 787(5)   | 44(1)  |
| C(7)  | -788(6)  | 2944(6)  | -115(5)  | 67(2)  |
| C(8)  | -1893(6) | 2022(7)  | -197(6)  | 75(2)  |

---

|        |          |          |           |        |
|--------|----------|----------|-----------|--------|
| C(9)   | -2996(7) | 1794(7)  | -984(7)   | 92(3)  |
| C(10)  | -4022(8) | 938(9)   | -987(8)   | 117(3) |
| C(11)  | 923(5)   | 4239(5)  | 2349(5)   | 49(2)  |
| C(12)  | 919(6)   | 4116(6)  | 3240(5)   | 64(2)  |
| C(13)  | 926(7)   | 4861(7)  | 3992(6)   | 75(2)  |
| C(14)  | 970(6)   | 5751(6)  | 3876(5)   | 63(2)  |
| C(15)  | 1015(6)  | 5931(6)  | 3026(6)   | 62(2)  |
| C(16)  | 988(5)   | 5163(5)  | 2254(5)   | 55(2)  |
| C(17)  | 3543(8)  | 2129(8)  | 2659(6)   | 91(3)  |
| C(18)  | 3040(11) | 1081(9)  | 2689(8)   | 133(4) |
| C(19)  | 2468(12) | 970(9)   | 3288(11)  | 146(5) |
| C(20)  | 2209(12) | -74(11)  | 3548(7)   | 162(6) |
| C(21)  | 2065(5)  | 1099(5)  | 190(5)    | 47(2)  |
| C(22)  | 3098(6)  | 1287(6)  | 255(5)    | 64(2)  |
| C(23)  | 3077(7)  | 539(6)   | -516(6)   | 65(2)  |
| C(24)  | 2042(7)  | -395(5)  | -1331(5)  | 57(2)  |
| C(25)  | 1007(6)  | -584(5)  | -1436(5)  | 59(2)  |
| C(26)  | 1027(6)  | 167(5)   | -678(5)   | 56(2)  |
| Br(1A) | 2962(1)  | 622(1)   | -3489(1)  | 90(1)  |
| Br(2A) | 4071(1)  | 8950(1)  | 5838(1)   | 105(1) |
| O(1A)  | 1937(4)  | 5527(4)  | 573(3)    | 66(1)  |
| O(2A)  | 5091(4)  | 4062(4)  | 1754(3)   | 67(1)  |
| N(1A)  | 2233(5)  | 4303(4)  | -387(4)   | 56(1)  |
| N(2A)  | 4755(4)  | 5233(4)  | 2715(4)   | 51(1)  |
| C(1A)  | 2487(6)  | 5102(5)  | 580(5)    | 52(2)  |
| C(2A)  | 2972(5)  | 3954(5)  | -154(5)   | 47(2)  |
| C(3A)  | 3707(5)  | 4490(5)  | 930(5)    | 45(2)  |
| C(4A)  | 4574(6)  | 4515(5)  | 1760(5)   | 53(2)  |
| C(5A)  | 4081(5)  | 5658(5)  | 2490(5)   | 48(2)  |
| C(6A)  | 3437(5)  | 5220(5)  | 1409(5)   | 47(2)  |
| C(7A)  | 1449(8)  | 4117(8)  | -1421(6)  | 89(3)  |
| C(8A)  | 1986(12) | 4674(13) | -1952(10) | 137(5) |
| C(9A)  | 2531(12) | 5824(10) | -1495(12) | 147(5) |
| C(10A) | 2805(12) | 6360(13) | -2270(10) | 166(6) |
| C(11A) | 2928(5)  | 3122(5)  | -968(5)   | 49(2)  |
| C(12A) | 1899(6)  | 2149(6)  | -1804(5)  | 62(2)  |
| C(13A) | 1920(7)  | 1406(6)  | -2542(5)  | 66(2)  |
| C(14A) | 2955(7)  | 1626(6)  | -2439(5)  | 60(2)  |
| C(15A) | 3998(7)  | 2564(6)  | -1598(6)  | 61(2)  |
| C(16A) | 3977(6)  | 3298(5)  | -857(5)   | 56(2)  |
| C(17A) | 5783(6)  | 5671(6)  | 3729(5)   | 68(2)  |

|        |         |         |         |        |
|--------|---------|---------|---------|--------|
| C(18A) | 6894(6) | 6704(7) | 3909(6) | 76(2)  |
| C(19A) | 8010(8) | 7031(8) | 4784(7) | 95(3)  |
| C(20A) | 9038(8) | 8048(9) | 4975(8) | 121(4) |
| C(21A) | 4074(5) | 6423(5) | 3315(5) | 46(2)  |
| C(22A) | 4086(6) | 7329(5) | 3196(6) | 63(2)  |
| C(23A) | 4081(7) | 8069(6) | 3935(6) | 74(2)  |
| C(24A) | 4034(6) | 7908(6) | 4781(6) | 63(2)  |
| C(25A) | 3995(6) | 7013(6) | 4911(5) | 65(2)  |
| C(26A) | 4010(6) | 6263(5) | 4171(5) | 58(2)  |

## Anisotropic displacement parameters:

|       | U11     | U22     | U33     | U23   | U13     | U12     |
|-------|---------|---------|---------|-------|---------|---------|
| Br(1) | 102(1)  | 105(1)  | 81(1)   | 1(1)  | 49(1)   | 59(1)   |
| Br(2) | 132(1)  | 78(1)   | 85(1)   | 29(1) | 70(1)   | 70(1)   |
| O(1)  | 74(3)   | 88(3)   | 41(3)   | 14(3) | 23(2)   | 54(3)   |
| O(2)  | 79(3)   | 61(3)   | 49(3)   | 19(2) | 24(3)   | 44(3)   |
| N(1)  | 49(3)   | 56(3)   | 45(3)   | 17(3) | 19(3)   | 33(3)   |
| N(2)  | 56(3)   | 54(3)   | 51(3)   | 17(3) | 19(3)   | 37(3)   |
| C(1)  | 55(4)   | 55(4)   | 55(4)   | 19(3) | 31(4)   | 32(4)   |
| C(2)  | 48(4)   | 45(4)   | 45(4)   | 19(3) | 27(3)   | 20(3)   |
| C(3)  | 46(4)   | 48(4)   | 44(4)   | 23(3) | 21(3)   | 29(3)   |
| C(4)  | 62(4)   | 46(4)   | 47(4)   | 20(3) | 28(4)   | 30(3)   |
| C(5)  | 51(4)   | 48(4)   | 44(4)   | 21(3) | 24(3)   | 28(3)   |
| C(6)  | 48(4)   | 45(3)   | 41(3)   | 19(3) | 20(3)   | 29(3)   |
| C(7)  | 69(5)   | 79(5)   | 51(4)   | 22(4) | 21(4)   | 50(5)   |
| C(8)  | 65(5)   | 84(5)   | 75(5)   | 36(4) | 28(4)   | 46(5)   |
| C(9)  | 77(6)   | 94(6)   | 99(7)   | 43(5) | 29(5)   | 54(6)   |
| C(10) | 66(6)   | 130(9)  | 123(8)  | 53(7) | 36(6)   | 44(6)   |
| C(11) | 45(4)   | 51(4)   | 44(4)   | 16(3) | 21(3)   | 26(3)   |
| C(12) | 71(5)   | 68(5)   | 57(4)   | 27(4) | 35(4)   | 40(4)   |
| C(13) | 85(6)   | 77(5)   | 56(5)   | 22(4) | 40(4)   | 41(5)   |
| C(14) | 58(5)   | 74(5)   | 51(4)   | 12(4) | 33(4)   | 37(4)   |
| C(15) | 51(4)   | 58(4)   | 71(5)   | 16(4) | 26(4)   | 37(4)   |
| C(16) | 56(4)   | 64(4)   | 57(4)   | 25(3) | 32(3)   | 40(4)   |
| C(17) | 117(7)  | 92(7)   | 65(5)   | 26(5) | 28(5)   | 78(6)   |
| C(18) | 165(12) | 104(9)  | 76(7)   | 18(6) | 16(7)   | 81(9)   |
| C(19) | 162(12) | 91(8)   | 163(12) | 38(8) | 111(11) | 45(8)   |
| C(20) | 209(14) | 169(12) | 56(6)   | 27(7) | 12(7)   | 120(12) |

|        |         |         |         |         |         |         |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| C(21)  | 54(4)   | 43(4)   | 47(4)   | 19(3)   | 25(3)   | 30(3)   |
| C(22)  | 58(5)   | 60(4)   | 62(4)   | 16(4)   | 23(4)   | 36(4)   |
| C(23)  | 74(5)   | 67(5)   | 79(5)   | 35(4)   | 46(5)   | 50(5)   |
| C(24)  | 83(5)   | 46(4)   | 54(4)   | 25(4)   | 40(4)   | 40(4)   |
| C(25)  | 60(5)   | 41(4)   | 59(4)   | 16(3)   | 28(4)   | 21(4)   |
| C(26)  | 62(5)   | 50(4)   | 57(4)   | 21(4)   | 34(4)   | 30(4)   |
| Br(1A) | 131(1)  | 79(1)   | 85(1)   | 29(1)   | 71(1)   | 69(1)   |
| Br(2A) | 103(1)  | 85(1)   | 102(1)  | 0(1)    | 48(1)   | 59(1)   |
| O(1A)  | 82(3)   | 85(3)   | 60(3)   | 34(3)   | 38(3)   | 66(3)   |
| O(2A)  | 68(3)   | 73(3)   | 59(3)   | 16(2)   | 20(2)   | 55(3)   |
| N(1A)  | 63(4)   | 65(4)   | 45(3)   | 20(3)   | 24(3)   | 43(3)   |
| N(2A)  | 47(3)   | 52(3)   | 41(3)   | 12(2)   | 13(3)   | 31(3)   |
| C(1A)  | 58(4)   | 58(4)   | 56(4)   | 31(3)   | 35(4)   | 37(4)   |
| C(2A)  | 43(4)   | 53(4)   | 50(4)   | 21(3)   | 25(3)   | 30(3)   |
| C(3A)  | 46(4)   | 45(4)   | 41(4)   | 19(3)   | 22(3)   | 25(3)   |
| C(4A)  | 54(4)   | 53(4)   | 44(4)   | 16(3)   | 19(3)   | 32(4)   |
| C(5A)  | 50(4)   | 40(3)   | 53(4)   | 19(3)   | 27(3)   | 25(3)   |
| C(6A)  | 52(4)   | 51(4)   | 40(4)   | 20(3)   | 19(3)   | 34(3)   |
| C(7A)  | 117(7)  | 131(7)  | 49(5)   | 37(5)   | 34(5)   | 98(7)   |
| C(8A)  | 194(13) | 228(15) | 141(10) | 129(11) | 123(10) | 176(13) |
| C(9A)  | 155(11) | 109(9)  | 209(15) | 76(10)  | 127(11) | 69(9)   |
| C(10A) | 214(14) | 263(17) | 156(11) | 123(12) | 96(11)  | 213(14) |
| C(11A) | 50(4)   | 51(4)   | 48(4)   | 18(3)   | 26(3)   | 30(4)   |
| C(12A) | 54(4)   | 67(5)   | 51(4)   | 15(4)   | 23(4)   | 34(4)   |
| C(13A) | 77(5)   | 62(4)   | 48(4)   | 19(3)   | 30(4)   | 36(4)   |
| C(14A) | 86(6)   | 60(4)   | 57(4)   | 28(4)   | 48(4)   | 48(4)   |
| C(15A) | 71(5)   | 59(4)   | 71(5)   | 33(4)   | 47(4)   | 38(4)   |
| C(16A) | 61(5)   | 48(4)   | 57(4)   | 22(3)   | 29(4)   | 31(4)   |
| C(17A) | 75(5)   | 71(5)   | 54(4)   | 21(4)   | 24(4)   | 48(5)   |
| C(18A) | 71(5)   | 84(6)   | 62(5)   | 29(4)   | 22(4)   | 46(5)   |
| C(19A) | 89(7)   | 130(8)  | 72(6)   | 43(6)   | 35(5)   | 71(7)   |
| C(20A) | 59(6)   | 123(9)  | 130(9)  | 52(7)   | 28(6)   | 32(6)   |
| C(21A) | 44(4)   | 44(4)   | 42(4)   | 14(3)   | 18(3)   | 23(3)   |
| C(22A) | 67(5)   | 53(4)   | 69(5)   | 25(4)   | 36(4)   | 34(4)   |
| C(23A) | 78(6)   | 59(5)   | 81(6)   | 22(4)   | 39(5)   | 40(4)   |
| C(24A) | 53(4)   | 48(4)   | 64(5)   | 1(4)    | 16(4)   | 33(4)   |
| C(25A) | 54(4)   | 76(5)   | 44(4)   | 9(4)    | 19(3)   | 35(4)   |
| C(26A) | 57(4)   | 51(4)   | 48(4)   | 10(3)   | 19(3)   | 29(4)   |

## 2. Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 41 (Archivnummer 2162)

Ein geeigneter Kristall wurde durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **41** in Chloroform erhalten.

*Kristallographische Daten:*  $C_{40}H_{36}N_2O_4 \times 2 CHCl_3$ ;  $M = 847.44$ ; monoclin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 14.967(4)$ ,  $b = 9.0478(14)$ ,  $c = 15.966(4)$  Å,  $\alpha = 90.00(0)$ ,  $\beta = 106.39(2)$ ,  $\gamma = 90.00(0)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 2074.3(8)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 1.357$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.457$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 876$ .  
*Datensammlung:* ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Scan-Breite  $(0.66 + 0.62 \tan \theta)^\circ$ ,  $\theta_{max} = 24.23$ ,  $\theta_{min} = 2.61$ , Kristallgröße  $0.57 \times 0.47 \times 0.27$  mm, maximale Meßzeit 60 s, Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), 3404 gemessene Reflexe, 3242 unabhängige Reflexe, 1724 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ ; *verfeinerte Parameter:* 296/18. *Strukturlösung:* SHELXS86, Verfeinerung mit SHELXL93.  $RI = 0.0998$  und  $wR2 = 0.2652$  für  $2\sigma I$ ;  $RI = 0.1632$  und  $wR2 = 0.3173$  für alle Daten; *maximale bzw. minimale Restelektronendichte:* 0.370 bzw. -0.351 eÅ<sup>-3</sup>.

Atomkoordinaten:

| Atom  | x       | y        | z       | U (eq) |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| N(1)  | 265(3)  | 9169(5)  | 1296(3) | 54(1)  |
| O(1)  | -296(3) | 11471(5) | 1543(3) | 70(1)  |
| O(2)  | 3563(4) | -2355(6) | 1628(4) | 103(2) |
| C(1)  | 444(4)  | 8417(6)  | 601(4)  | 51(1)  |
| C(2)  | 180(4)  | 9337(6)  | -119(4) | 51(1)  |
| C(3)  | -117(4) | 10599(6) | 1036(4) | 54(2)  |
| C(4)  | 824(4)  | 6927(6)  | 651(3)  | 51(1)  |
| C(5)  | 605(4)  | 5830(6)  | 1179(4) | 58(2)  |
| C(6)  | 963(4)  | 4418(6)  | 1197(4) | 58(2)  |
| C(7)  | 1553(4) | 4038(6)  | 700(4)  | 52(1)  |
| C(8)  | 1750(4) | 5136(6)  | 154(4)  | 61(2)  |
| C(9)  | 1383(4) | 6531(6)  | 132(4)  | 58(2)  |
| C(10) | 1955(4) | 2547(6)  | 747(4)  | 54(2)  |
| C(11) | 2168(4) | 1752(6)  | 1520(4) | 55(2)  |
| C(12) | 2601(4) | 390(7)   | 1591(4) | 60(2)  |
| C(13) | 2825(4) | -207(6)  | 889(4)  | 61(2)  |
| C(14) | 2591(5) | 537(7)   | 105(4)  | 68(2)  |
| C(15) | 2169(4) | 1894(7)  | 31(4)   | 63(2)  |
| C(16) | 3318(5) | -1653(8) | 975(5)  | 77(2)  |

|        |          |          |          |         |
|--------|----------|----------|----------|---------|
| C(17)  | 598(4)   | 8857(7)  | 2228(4)  | 59(2)   |
| C(18)  | -166(5)  | 8448(8)  | 2629(4)  | 77(2)   |
| C(19)  | 255(15)  | 8403(36) | 3627(7)  | 126(9)  |
| C(20)  | -517(16) | 8087(24) | 4071(11) | 177(10) |
| C(19A) | 138(29)  | 8020(30) | 3602(8)  | 83(13)  |
| C(20A) | 631(23)  | 9349(31) | 4144(12) | 117(12) |
| C(21)  | 3873(6)  | 1998(8)  | 7821(5)  | 131(4)  |
| Cl(1)  | 2898(7)  | 2885(15) | 7433(12) | 394(15) |
| Cl(2)  | 4106(10) | 1886(18) | 8869(5)  | 360(14) |
| Cl(3)  | 3844(8)  | 452(6)   | 7349(7)  | 192(5)  |
| Cl(1A) | 3364(16) | 3105(13) | 8303(16) | 321(16) |
| Cl(2A) | 4369(9)  | 675(20)  | 8511(18) | 367(21) |
| Cl(3A) | 3065(16) | 1177(31) | 7038(9)  | 534(31) |

## Anisotropic displacement parameters:

|       | U11     | U22     | U33     | U23    | U13    | U12   |
|-------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|
| N(1)  | 62(3)   | 44(3)   | 52(3)   | 7(2)   | 10(2)  | 6(2)  |
| O(1)  | 99(3)   | 49(2)   | 64(3)   | 0(2)   | 28(2)  | 8(2)  |
| O(2)  | 130(5)  | 65(3)   | 107(4)  | 14(3)  | 19(4)  | 35(3) |
| C(1)  | 47(3)   | 41(3)   | 61(3)   | 3(3)   | 10(3)  | -3(3) |
| C(2)  | 57(3)   | 36(3)   | 59(4)   | 3(3)   | 16(3)  | -1(3) |
| C(3)  | 58(4)   | 45(3)   | 59(4)   | 3(3)   | 15(3)  | -3(3) |
| C(4)  | 52(3)   | 43(3)   | 53(3)   | 7(3)   | 8(3)   | 0(3)  |
| C(5)  | 69(4)   | 43(3)   | 65(4)   | 3(3)   | 25(3)  | -2(3) |
| C(6)  | 66(4)   | 45(3)   | 63(4)   | 9(3)   | 16(3)  | -2(3) |
| C(7)  | 49(3)   | 45(3)   | 57(3)   | 6(3)   | 6(3)   | -1(3) |
| C(8)  | 68(4)   | 52(3)   | 66(4)   | 7(3)   | 21(3)  | 8(3)  |
| C(9)  | 67(4)   | 44(3)   | 63(4)   | 14(3)  | 17(3)  | 4(3)  |
| C(10) | 59(4)   | 45(3)   | 55(3)   | 4(3)   | 12(3)  | -1(3) |
| C(11) | 66(4)   | 42(3)   | 51(3)   | -3(3)  | 7(3)   | -2(3) |
| C(12) | 66(4)   | 56(4)   | 55(3)   | 5(3)   | 10(3)  | 1(3)  |
| C(13) | 67(4)   | 44(3)   | 73(4)   | 6(3)   | 22(3)  | 6(3)  |
| C(14) | 80(4)   | 57(4)   | 69(4)   | -10(3) | 26(3)  | 5(3)  |
| C(15) | 76(4)   | 53(4)   | 59(4)   | 11(3)  | 18(3)  | 6(3)  |
| C(16) | 81(5)   | 59(4)   | 86(5)   | 0(4)   | 17(4)  | 9(4)  |
| C(17) | 69(4)   | 53(3)   | 51(3)   | 5(3)   | 11(3)  | 1(3)  |
| C(18) | 98(5)   | 74(5)   | 66(4)   | 17(4)  | 33(4)  | 7(4)  |
| C(19) | 134(21) | 134(18) | 114(22) | 28(14) | 43(17) | 1(16) |

|        |         |         |         |          |         |          |
|--------|---------|---------|---------|----------|---------|----------|
| C(20)  | 234(23) | 197(21) | 138(15) | 46(14)   | 112(15) | 7(18)    |
| C(19A) | 113(27) | 107(26) | 46(19)  | 23(14)   | 48(18)  | 4(19)    |
| C(20A) | 161(28) | 97(21)  | 84(19)  | 6(15)    | 17(18)  | -22(19)  |
| C(21)  | 171(10) | 97(7)   | 162(9)  | -4(7)    | 105(8)  | -29(7)   |
| Cl(1)  | 223(11) | 324(18) | 745(40) | 269(21)  | 315(19) | 163(12)  |
| Cl(2)  | 483(25) | 497(28) | 178(9)  | -139(14) | 220(13) | -307(23) |
| Cl(3)  | 305(12) | 59(3)   | 265(10) | -28(4)   | 167(10) | -3(4)    |
| Cl(1A) | 487(33) | 120(9)  | 518(36) | -63(15)  | 408(31) | -7(13)   |
| Cl(2A) | 153(11) | 279(19) | 676(58) | 283(27)  | 129(22) | 36(12)   |
| Cl(3A) | 658(54) | 761(62) | 229(20) | -252(33) | 200(28) | -511(50) |

### 3. Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 63A (Archivnummer 2091)

Ein geeigneter Kristall konnte durch Kristallisation aus Nitromethan gezüchtet werden.

*Kristallographische Daten:* C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  $M = 448.54$ ; monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 6.583(2)$ ,  $b = 20.854(5)$ ,  $c = 9.275(2)$  Å,  $\alpha = 90.00(2)$ ,  $\beta = 110.14(2)$ ,  $\gamma = 90.00(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1195.5(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 1.246$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.078$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 476$ . *Datensammlung:* ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Scan-Breite  $(1.30 + 0.45 \tan \theta)^\circ$ ,  $\theta_{\max} = 24.05$ ,  $\theta_{\min} = 2.53$ , Kristallgröße 0.13 x 0.40 x 0.50 mm, maximale Meßzeit 60 s, Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), 2052 gemessene Reflexe, 1879 unabhängige Reflexe, 1511 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ ; *verfeinerte Parameter:* 156/0. *Strukturlösung:* SHELXS86, Verfeinerung mit SHELXL93.  $RI = 0.0500$  und  $wR2 = 0.1569$  für  $2\sigma I$ ;  $RI = 0.0647$  und  $wR2 = 0.1669$  für alle Daten; *maximale bzw. minimale Restelektronendichte:* 0.353 bzw. -0.156 eÅ<sup>-3</sup>.

Atomkoordinaten:

| Atom | x        | y       | z       | U (eq) |
|------|----------|---------|---------|--------|
| N(1) | -5126(3) | 5919(1) | 959(2)  | 38(1)  |
| O(1) | -8567(3) | 5937(1) | -882(2) | 49(1)  |
| C(1) | -6860(4) | 5655(1) | -277(2) | 37(1)  |
| C(2) | -6076(4) | 5035(1) | -520(2) | 36(1)  |
| C(3) | -3374(3) | 5502(1) | 1424(2) | 35(1)  |
| C(4) | -1356(4) | 5626(1) | 2705(2) | 35(1)  |
| C(5) | 571(4)   | 5458(1) | 2524(3) | 41(1)  |
| C(6) | 2508(4)  | 5548(1) | 3704(3) | 43(1)  |
| C(7) | 2565(4)  | 5802(1) | 5103(3) | 38(1)  |
| C(8) | 617(4)   | 5950(1) | 5294(3) | 42(1)  |

|       |          |         |         |       |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| C(9)  | -1305(4) | 5868(1) | 4108(3) | 41(1) |
| C(10) | 4614(4)  | 5897(1) | 6296(3) | 45(1) |
| C(11) | 6342(4)  | 5966(2) | 7218(3) | 58(1) |
| C(12) | -5203(4) | 6594(1) | 1360(3) | 51(1) |
| C(13) | -4561(5) | 7045(2) | 269(4)  | 70(1) |
| C(14) | -2226(6) | 7034(2) | 474(4)  | 79(1) |
| C(15) | -1680(7) | 7454(2) | -668(5) | 97(1) |

Anisotropic displacement parameters:

|       | U11    | U22   | U33    | U23    | U13   | U12    |
|-------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|
| N(1)  | 33(1)  | 43(1) | 34(1)  | -6(1)  | 5(1)  | -2(1)  |
| O(1)  | 35(1)  | 60(1) | 45(1)  | -5(1)  | 3(1)  | 8(1)   |
| C(1)  | 32(1)  | 47(1) | 28(1)  | 0(1)   | 7(1)  | -2(1)  |
| C(2)  | 30(1)  | 44(1) | 30(1)  | -3(1)  | 6(1)  | -1(1)  |
| C(3)  | 29(1)  | 46(1) | 29(1)  | 1(1)   | 7(1)  | -4(1)  |
| C(4)  | 32(1)  | 40(1) | 31(1)  | 1(1)   | 7(1)  | -6(1)  |
| C(5)  | 37(1)  | 51(2) | 34(1)  | -8(1)  | 11(1) | -5(1)  |
| C(6)  | 30(1)  | 53(2) | 45(1)  | -7(1)  | 10(1) | -4(1)  |
| C(7)  | 35(1)  | 39(1) | 35(1)  | 0(1)   | 4(1)  | -5(1)  |
| C(8)  | 39(1)  | 53(2) | 32(1)  | -5(1)  | 8(1)  | -4(1)  |
| C(9)  | 33(1)  | 56(2) | 34(1)  | -6(1)  | 10(1) | -1(1)  |
| C(10) | 37(1)  | 54(2) | 37(1)  | -6(1)  | 7(1)  | -3(1)  |
| C(11) | 37(2)  | 76(2) | 49(2)  | -12(1) | 0(1)  | -1(1)  |
| C(12) | 45(2)  | 49(2) | 52(2)  | -11(1) | 8(1)  | 5(1)   |
| C(13) | 72(2)  | 44(2) | 85(2)  | -7(2)  | 16(2) | 3(2)   |
| C(14) | 82(2)  | 71(2) | 82(2)  | -7(2)  | 24(2) | -14(2) |
| C(15) | 116(3) | 62(2) | 122(3) | 11(2)  | 50(3) | -9(2)  |

#### 4. Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 38 (Archivnummer M2094)

Ein geeigneter Kristall konnte durch Kristallisation aus Chloroform gezüchtet werden.

*Kristallographische Daten:* C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $M = 506.62$ ; orthorhombisch, Raumgruppe P<sub>n</sub>a2<sub>1</sub>,  $a = 9.1422(15)$ ,  $b = 15.1555(25)$ ,  $c = 20.0366(20)$  Å,  $\alpha = 90.002(11)$ ,  $\beta = 89.956(11)$ ,  $\gamma = 90.044(13)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 2776.2(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 1.212$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.077$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1080$ .

*Datensammlung:* ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Scan-Breite (0.86 + 0.46 tan  $\theta$ )°,  $\theta_{\max} = 23.98$ ,  $\theta_{\min} = 2.60$ , Kristallgröße 0.47 x 0.53 x 0.67 mm, maximale Meßzeit 60 s, Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), 4189 gemessene Reflexe, 4189 unabhängige Reflexe,



3347 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ ; *verfeinerte Parameter*: 347/1. *Strukturlösung*: SIR92, Verfeinerung mit MOLEN und SHELXL93.  $RI = 0.0618$  und  $wR2 = 0.1498$  für  $2\sigma I$ ;  $RI = 0.0768$  und  $wR2 = 0.1702$  für alle Daten; *maximale bzw. minimale Restelektronendichte*: 0.224 bzw. -0.258  $e\text{\AA}^{-3}$ .

## Atomkoordinaten:

| Atom  | x       | y       | z        | U (eq) |
|-------|---------|---------|----------|--------|
| C(1)  | 5860(4) | 1303(3) | 10136(2) | 50(1)  |
| C(2)  | 4521(4) | 1421(2) | 11114(2) | 45(1)  |
| C(3)  | 3536(4) | 1362(2) | 10602(2) | 44(1)  |
| C(4)  | 1996(4) | 1510(2) | 10452(2) | 46(1)  |
| C(5)  | 3332(4) | 1442(2) | 9472(2)  | 43(1)  |
| C(6)  | 4295(3) | 1311(2) | 9983(2)  | 45(1)  |
| C(7)  | 4191(4) | 1534(2) | 11826(2) | 45(1)  |
| C(8)  | 3042(4) | 1068(3) | 12100(2) | 52(1)  |
| C(9)  | 2677(5) | 1167(3) | 12766(2) | 62(1)  |
| C(10) | 3427(5) | 1757(3) | 13155(2) | 69(1)  |
| C(11) | 4536(5) | 2251(4) | 12880(2) | 74(1)  |
| C(12) | 4934(4) | 2151(3) | 12221(2) | 60(1)  |
| C(13) | 3658(4) | 1525(2) | 8761(2)  | 46(1)  |
| C(14) | 3063(4) | 2177(3) | 8356(2)  | 53(1)  |
| C(15) | 3444(4) | 2237(3) | 7692(2)  | 54(1)  |
| C(16) | 4396(4) | 1644(2) | 7394(2)  | 47(1)  |
| C(17) | 5021(4) | 1007(3) | 7808(2)  | 56(1)  |
| C(18) | 4680(4) | 956(3)  | 8476(2)  | 52(1)  |
| C(19) | 4704(4) | 1663(2) | 6668(2)  | 51(1)  |
| C(20) | 3753(6) | 2051(4) | 6213(2)  | 79(1)  |
| C(21) | 3993(6) | 2035(4) | 5547(3)  | 90(2)  |
| C(22) | 5199(5) | 1610(3) | 5279(2)  | 67(1)  |
| C(23) | 6122(5) | 1194(3) | 5708(2)  | 65(1)  |
| C(24) | 5877(5) | 1217(3) | 6387(2)  | 62(1)  |
| C(25) | 6518(6) | 1185(4) | 4312(3)  | 87(2)  |
| C(26) | 7306(4) | 1272(3) | 11203(2) | 53(1)  |
| C(27) | 7537(4) | 366(3)  | 11475(3) | 71(1)  |
| C(28) | 8970(5) | 293(4)  | 11868(3) | 93(2)  |
| C(29) | 9400(8) | -572(5) | 12093(5) | 150(4) |
| C(30) | 536(4)  | 1520(3) | 9398(2)  | 57(1)  |
| C(31) | 97(4)   | 604(3)  | 9175(2)  | 65(1)  |

|       |         |         |          |        |
|-------|---------|---------|----------|--------|
| C(32) | -102(5) | -40(3)  | 9743(3)  | 72(1)  |
| C(33) | -761(8) | -913(5) | 9530(5)  | 126(3) |
| N(1)  | 5919(3) | 1365(2) | 10834(2) | 49(1)  |
| N(2)  | 1945(3) | 1543(2) | 9752(2)  | 47(1)  |
| O(1)  | 6933(3) | 1262(2) | 9775(2)  | 67(1)  |
| O(2)  | 932(3)  | 1590(2) | 10817(1) | 58(1)  |
| O(3)  | 5335(5) | 1637(3) | 4605(2)  | 97(1)  |

Anisotropic displacement parameters:

|       | U11    | U22    | U33    | U23    | U13    | U12    |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C(1)  | 32(2)  | 62(2)  | 55(3)  | 3(2)   | 2(2)   | 5(2)   |
| C(2)  | 32(2)  | 47(2)  | 55(2)  | 1(2)   | 2(2)   | 0(1)   |
| C(3)  | 27(2)  | 53(2)  | 53(2)  | 1(2)   | 2(2)   | 4(1)   |
| C(4)  | 32(2)  | 52(2)  | 54(2)  | -1(2)  | 0(2)   | -1(1)  |
| C(5)  | 33(2)  | 47(2)  | 51(2)  | -4(2)  | 4(2)   | 0(1)   |
| C(6)  | 26(2)  | 55(2)  | 52(2)  | -2(2)  | 0(2)   | 6(1)   |
| C(7)  | 34(2)  | 49(2)  | 52(2)  | 6(2)   | -6(2)  | 4(2)   |
| C(8)  | 39(2)  | 56(2)  | 61(2)  | 2(2)   | -2(2)  | 4(2)   |
| C(9)  | 46(2)  | 76(3)  | 63(3)  | 7(2)   | 7(2)   | 3(2)   |
| C(10) | 61(3)  | 96(3)  | 49(2)  | -4(2)  | 1(2)   | 1(2)   |
| C(11) | 68(3)  | 94(3)  | 61(3)  | -14(2) | -8(2)  | -15(2) |
| C(12) | 49(2)  | 73(3)  | 58(2)  | -1(2)  | -2(2)  | -12(2) |
| C(13) | 36(2)  | 52(2)  | 51(2)  | -2(2)  | -3(2)  | -2(2)  |
| C(14) | 44(2)  | 57(2)  | 59(2)  | -4(2)  | 0(2)   | 7(2)   |
| C(15) | 52(2)  | 50(2)  | 60(2)  | 9(2)   | -1(2)  | 3(2)   |
| C(16) | 38(2)  | 50(2)  | 54(2)  | 2(2)   | -2(2)  | -3(2)  |
| C(17) | 46(2)  | 63(2)  | 59(3)  | 3(2)   | 8(2)   | 12(2)  |
| C(18) | 46(2)  | 57(2)  | 53(2)  | 8(2)   | 2(2)   | 10(2)  |
| C(19) | 46(2)  | 52(2)  | 54(2)  | 1(2)   | 3(2)   | -2(2)  |
| C(20) | 76(3)  | 99(4)  | 63(3)  | 9(3)   | 11(2)  | 31(3)  |
| C(21) | 93(4)  | 116(4) | 61(3)  | 7(3)   | -1(3)  | 44(3)  |
| C(22) | 70(3)  | 81(3)  | 49(2)  | 5(2)   | -1(2)  | 8(2)   |
| C(23) | 60(2)  | 76(3)  | 60(3)  | 0(2)   | 10(2)  | 11(2)  |
| C(24) | 60(3)  | 67(3)  | 58(3)  | 5(2)   | -1(2)  | 13(2)  |
| C(25) | 100(4) | 101(4) | 59(3)  | -12(3) | 10(3)  | 12(3)  |
| C(26) | 28(2)  | 70(3)  | 61(2)  | 6(2)   | -6(2)  | -1(2)  |
| C(27) | 41(2)  | 82(3)  | 89(3)  | 18(3)  | -7(2)  | 2(2)   |
| C(28) | 53(3)  | 108(4) | 118(4) | 45(3)  | -22(3) | 1(3)   |

|       |        |        |         |        |        |        |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C(29) | 96(4)  | 130(6) | 223(10) | 70(6)  | -72(6) | -11(4) |
| C(30) | 31(2)  | 83(3)  | 59(2)   | 3(2)   | -7(2)  | 7(2)   |
| C(31) | 38(2)  | 93(3)  | 64(3)   | -16(2) | -9(2)  | 1(2)   |
| C(32) | 52(2)  | 71(3)  | 92(3)   | -12(3) | -9(2)  | 1(2)   |
| C(33) | 113(5) | 104(5) | 160(7)  | -10(5) | -33(5) | -23(4) |
| N(1)  | 26(1)  | 63(2)  | 56(2)   | 2(2)   | -4(1)  | -2(1)  |
| N(2)  | 29(1)  | 63(2)  | 50(2)   | -2(2)  | -2(1)  | 2(1)   |
| O(1)  | 30(1)  | 106(2) | 66(2)   | 5(2)   | 7(1)   | 9(1)   |
| O(2)  | 30(1)  | 85(2)  | 60(2)   | -7(1)  | 8(1)   | 2(1)   |
| O(3)  | 104(3) | 129(3) | 58(2)   | 8(2)   | 5(2)   | 42(2)  |

### 5. Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 83 (Archivnummer M2252)

Ein geeigneter Kristall konnte durch Kristallisation aus Nitromethan gezüchtet werden.

*Kristallographische Daten:*  $C_{38}H_{37}N_3O_2 \times \frac{1}{2} H_2O$ ;  $M = 575.71$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.649(2)$ ,  $b = 12.347(3)$ ,  $c = 13.176(2)$  Å,  $\alpha = 82.61(2)$ ,  $\beta = 67.883(13)$ ,  $\gamma = 80.28(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1577.9(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 1.212$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.076$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 612$ . *Datensammlung:* ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Scan-Breite  $(0.91 + 0.52 \tan \theta)^\circ$ ,  $\theta_{\max} = 23.97$ ,  $\theta_{\min} = 2.45$ , Kristallgröße 0.57 x 0.47 x 0.27 mm, maximale Meßzeit 60 s, Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), 5168 gemessene Reflexe, 4912 unabhängige Reflexe, 3717 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ ; *verfeinerte Parameter:* 410/0. *Strukturlösung:* SHELXS86, Verfeinerung mit SHELXL93.  $R1 = 0.0575$  und  $wR2 = 0.1488$  für  $2\sigma I$ ;  $R1 = 0.0769$  und  $wR2 = 0.1648$  für alle Daten; *maximale bzw. minimale Restelektronendichte:* 0.658 bzw. -0.288 eÅ<sup>-3</sup>.

Atomkoordinaten:

| Atom  | x         | y        | z         | U (eq)  |
|-------|-----------|----------|-----------|---------|
| N(1)  | 4390(2)   | 1112(2)  | 2798(2)   | 49(1)   |
| N(2)  | 5245(2)   | 1628(2)  | -643(2)   | 45(1)   |
| N(3)  | -1042(2)  | 3592(2)  | -349(2)   | 49(1)   |
| O(1)  | 2136(2)   | 1521(2)  | 2901(2)   | 62(1)   |
| O(2)  | 7471(2)   | 1020(2)  | -755(2)   | 62(1)   |
| O(3)  | 10221(39) | 1529(47) | -4997(23) | 119(12) |
| O(3A) | 10197(37) | 903(117) | -5121(39) | 173(27) |
| C(1)  | 3364(2)   | 1385(2)  | 2329(2)   | 48(1)   |
| C(2)  | 4102(2)   | 1393(2)  | 1170(2)   | 45(1)   |
| C(3)  | 3948(2)   | 1733(2)  | 178(2)    | 43(1)   |

|       |          |         |          |        |
|-------|----------|---------|----------|--------|
| C(4)  | 6267(2)  | 1218(2) | -182(2)  | 47(1)  |
| C(5)  | 5517(2)  | 1095(2) | 988(2)   | 45(1)  |
| C(6)  | 5687(2)  | 940(2)  | 1983(2)  | 45(1)  |
| C(7)  | 2692(2)  | 2186(2) | -11(2)   | 42(1)  |
| C(8)  | 2646(2)  | 2984(2) | -846(2)  | 47(1)  |
| C(9)  | 1427(2)  | 3438(2) | -952(2)  | 47(1)  |
| C(10) | 194(2)   | 3107(2) | -227(2)  | 43(1)  |
| C(11) | 231(2)   | 2300(2) | 603(2)   | 47(1)  |
| C(12) | 1457(2)  | 1854(2) | 709(2)   | 46(1)  |
| C(13) | -984(2)  | 4109(2) | -1398(2) | 46(1)  |
| C(14) | -1273(3) | 5235(2) | -1537(2) | 57(1)  |
| C(15) | -1198(3) | 5728(3) | -2552(3) | 73(1)  |
| C(16) | -849(3)  | 5096(3) | -3428(3) | 79(1)  |
| C(17) | -549(3)  | 3975(3) | -3298(3) | 77(1)  |
| C(18) | -627(3)  | 3482(2) | -2280(2) | 61(1)  |
| C(19) | -2301(2) | 3757(2) | 552(2)   | 48(1)  |
| C(20) | -2373(3) | 3919(2) | 1589(2)  | 58(1)  |
| C(21) | -3632(4) | 4148(3) | 2413(3)  | 77(1)  |
| C(22) | -4823(3) | 4216(3) | 2211(3)  | 84(1)  |
| C(23) | -4751(3) | 4047(3) | 1184(3)  | 76(1)  |
| C(24) | -3517(3) | 3816(2) | 362(3)   | 60(1)  |
| C(25) | 5583(3)  | 1567(2) | -1816(2) | 51(1)  |
| C(26) | 6240(3)  | 2520(3) | -2550(2) | 65(1)  |
| C(27) | 6704(5)  | 2297(4) | -3758(3) | 106(1) |
| C(28) | 7106(6)  | 3248(5) | -4562(4) | 141(2) |
| C(29) | 6961(2)  | 624(2)  | 2197(2)  | 46(1)  |
| C(30) | 7995(2)  | -72(2)  | 1487(2)  | 52(1)  |
| C(31) | 9222(3)  | -404(2) | 1636(2)  | 58(1)  |
| C(32) | 9439(3)  | -52(3)  | 2495(2)  | 64(1)  |
| C(33) | 8452(3)  | 660(3)  | 3186(3)  | 69(1)  |
| C(34) | 7218(3)  | 1003(2) | 3042(2)  | 60(1)  |
| C(35) | 3992(3)  | 974(2)  | 3983(2)  | 59(1)  |
| C(36) | 3691(4)  | 2111(3) | 4462(3)  | 89(1)  |
| C(37) | 3316(5)  | 2108(5) | 5617(4)  | 128(2) |
| C(38) | 3144(5)  | 3301(5) | 5957(4)  | 154(2) |

Anisotropic displacement parameters:

|      | U11   | U22   | U33   | U23  | U13    | U12  |
|------|-------|-------|-------|------|--------|------|
| N(1) | 44(1) | 50(1) | 51(1) | 0(1) | -21(1) | 4(1) |

|       |         |         |         |         |         |         |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| N(2)  | 36(1)   | 50(1)   | 48(1)   | -1(1)   | -16(1)  | -1(1)   |
| N(3)  | 36(1)   | 58(1)   | 52(1)   | 2(1)    | -20(1)  | 2(1)    |
| O(1)  | 40(1)   | 77(1)   | 58(1)   | 4(1)    | -14(1)  | 5(1)    |
| O(2)  | 37(1)   | 77(1)   | 64(1)   | -3(1)   | -15(1)  | 5(1)    |
| O(3)  | 69(14)  | 184(27) | 90(10)  | -37(15) | -5(11)  | -13(11) |
| O(3A) | 111(13) | 317(74) | 104(15) | 42(25)  | -52(10) | -76(22) |
| C(1)  | 39(1)   | 46(1)   | 55(2)   | 2(1)    | -18(1)  | 2(1)    |
| C(2)  | 36(1)   | 44(1)   | 53(2)   | 2(1)    | -19(1)  | 1(1)    |
| C(3)  | 36(1)   | 38(1)   | 56(2)   | 0(1)    | -18(1)  | -3(1)   |
| C(4)  | 37(1)   | 45(1)   | 58(2)   | -4(1)   | -19(1)  | 1(1)    |
| C(5)  | 35(1)   | 43(1)   | 55(2)   | -2(1)   | -21(1)  | 3(1)    |
| C(6)  | 40(1)   | 40(1)   | 56(2)   | -3(1)   | -21(1)  | 2(1)    |
| C(7)  | 38(1)   | 42(1)   | 47(1)   | -2(1)   | -19(1)  | -2(1)   |
| C(8)  | 35(1)   | 52(2)   | 51(1)   | 2(1)    | -16(1)  | -5(1)   |
| C(9)  | 44(1)   | 49(1)   | 49(1)   | 6(1)    | -22(1)  | -4(1)   |
| C(10) | 37(1)   | 44(1)   | 49(1)   | -3(1)   | -20(1)  | -1(1)   |
| C(11) | 37(1)   | 50(1)   | 54(2)   | 6(1)    | -18(1)  | -6(1)   |
| C(12) | 42(1)   | 45(1)   | 53(1)   | 7(1)    | -22(1)  | -5(1)   |
| C(13) | 38(1)   | 51(2)   | 51(1)   | -1(1)   | -23(1)  | -1(1)   |
| C(14) | 58(2)   | 53(2)   | 61(2)   | -3(1)   | -26(1)  | 2(1)    |
| C(15) | 75(2)   | 61(2)   | 72(2)   | 13(2)   | -27(2)  | 6(2)    |
| C(16) | 77(2)   | 96(3)   | 56(2)   | 13(2)   | -29(2)  | 7(2)    |
| C(17) | 84(2)   | 93(3)   | 59(2)   | -13(2)  | -34(2)  | 4(2)    |
| C(18) | 65(2)   | 57(2)   | 67(2)   | -9(1)   | -34(2)  | 2(1)    |
| C(19) | 41(1)   | 43(1)   | 56(2)   | 5(1)    | -18(1)  | -2(1)   |
| C(20) | 55(2)   | 56(2)   | 57(2)   | 4(1)    | -20(1)  | -2(1)   |
| C(21) | 78(2)   | 69(2)   | 58(2)   | 2(2)    | -5(2)   | 5(2)    |
| C(22) | 52(2)   | 70(2)   | 92(3)   | 16(2)   | 2(2)    | 7(2)    |
| C(23) | 41(2)   | 69(2)   | 106(3)  | 14(2)   | -19(2)  | -4(1)   |
| C(24) | 42(2)   | 59(2)   | 80(2)   | 1(1)    | -26(1)  | -3(1)   |
| C(25) | 45(1)   | 55(2)   | 52(2)   | -5(1)   | -17(1)  | -1(1)   |
| C(26) | 53(2)   | 73(2)   | 63(2)   | 5(2)    | -17(1)  | -9(1)   |
| C(27) | 110(3)  | 138(4)  | 60(2)   | 19(2)   | -25(2)  | -28(3)  |
| C(28) | 143(4)  | 196(6)  | 86(3)   | 36(3)   | -43(3)  | -59(4)  |
| C(29) | 41(1)   | 43(1)   | 57(2)   | 2(1)    | -23(1)  | -1(1)   |
| C(30) | 45(2)   | 47(1)   | 67(2)   | -5(1)   | -27(1)  | 1(1)    |
| C(31) | 42(2)   | 54(2)   | 75(2)   | 1(1)    | -25(1)  | 3(1)    |
| C(32) | 42(2)   | 76(2)   | 72(2)   | 19(2)   | -28(1)  | -7(1)   |
| C(33) | 61(2)   | 93(2)   | 66(2)   | 3(2)    | -38(2)  | -15(2)  |

---

|       |        |        |        |         |        |        |
|-------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| C(34) | 51(2)  | 71(2)  | 60(2)  | -6(1)   | -25(1) | -3(1)  |
| C(35) | 52(2)  | 70(2)  | 53(2)  | 4(1)    | -20(1) | -5(1)  |
| C(36) | 86(2)  | 108(3) | 66(2)  | -22(2)  | -12(2) | -25(2) |
| C(37) | 127(4) | 169(5) | 88(3)  | -11(3)  | -30(3) | -39(4) |
| C(38) | 130(4) | 177(5) | 145(4) | -104(4) | -8(3)  | -20(4) |

## F Literaturverzeichnis

- [1] a) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101; b) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1977**, 578-580; c) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Phys. Chem.* **1987**, *69*, 5098-6005.
- [2] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [3] G. G. Guibault, *Fluorescence*, Marcel Dekker, New York, **1967**.
- [4] M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, *257*, 63-65.
- [5] a) M. Maeda, *Laser Dyes – Properties of Organic Compounds for Dye Lasers*, Academic Press, New York, **1984**; b) R. Gvishi, R. Reisfeld, Z. Burshtein, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *213*, 338-401.
- [6] R. M. Christie, *Polym. Int.* **1994**, *34*, 351-361.
- [7] A. Mayer, S. Neuenhofer, *Angew. Chem.* **1995**, *106*, 1097-1126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 1044-1072.
- [8] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718.
- [9] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *387*, 121-128.
- [10] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie*, Teubner, Stuttgart, **1997**.
- [11] V. Wittwer, W. Stahl, A. Goetzenberger, in: *Proc. SPIE Conf. (San Diego)*. **1983**, *428*, 80-85.
- [12] Y. A. Ono in *Electroluminescence in Encyclopedia of Applied Physics*, (Hrsg.: G. L. Trigg), VCH, Weinheim, **1993**.
- [13] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *2*, 76-86.
- [14] G. Destriau, *J. chem. Phys.* **1936**, *33*, 587-593.

- [15] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507.
- [16] a) A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1953**, *50*, 64-68.  
b) M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043.
- [17] W. A. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [18] H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [19] D. B. Roitman, H. Antoniadis, R. Helbing, F. Pourmizaie, J. R. Sheats, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, *3476*, 232-242.
- [20] S.-C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara, J. Kido, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 734-737.
- [21] K. Ziemelis, *Nature* **1999**, *399*, 408-411.
- [22] G. Gu, Z. Shen, P. E Burrows, S. R. Forrest, *Adv. Materials* **1997**, *9*, 725-728.
- [23] J. Kido, *Phys. World* **1999**, *12*, 27-30.
- [24] T. Wakimoto, Y. Yonemoto, J. Funaki, M. Tsuchida, R. Murayama, H. Nakada, H. Matsumoto, S. Yamamura, M. Nomura, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 15-19.
- [25] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1990**, *56*, 799-801.
- [26] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628-630.
- [27] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, *51*, 383-389.
- [28] M. R. Anderson, M. Berggreen, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. C. Gustafsson-Carlberg, D. Selse, T. Hjertberg, O. Wannerström, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7525-7529.
- [29] A. Edwards, S. Blumstengel, I. Sokolik, H. Yun, Y. Okamoto, R. Dorsinville, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 639-640.
- [30] Z. Hong, D. Wang, D. Ma, X. Zhao, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 331-332.
- [31] M. S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Groß, K. Meerholz, *Makromol. Rapid. Commun.* **1999**, *4*, 224-228.
- [32] J. L. Segura, *Acta. Polym.* **1998**, *49*, 319-344.



- [33] T. Tsutsui, E.-I. Aminaka, Y. Fujita, Y. Hamada, S. Saito, *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 4157-4162.
- [34] J. Bettenhausen, M. Greczmiel, M. Jandke, P. Strohrriegel, *Synth. Met.* **1997**, 91, 223-228.
- [35] D. G. Farnum, G. Metha, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 29, 549-552.
- [36] Ciba Geigy AG (A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal), EP Appl. 094911, **1983** [*Chem. Abstr.* **1983**, 100, 87260].
- [37] a) Ciba Geigy AG (J. Pfenninger, A. Iqbal, A. C. Rochat), EP Appl. 184981, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 210422].  
b) Ciba Geigy AG (L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat), EP Appl. 98808, **1984** [*Chem. Abstr.* **1984**, 100, 176461].  
c) Ciba Geigy AG (L. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat), EP Appl. 102318, **1984** [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, 55503].
- [38] F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 564-565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 552-553.
- [39] W. Kantlehner, B. Funke, E. Haug, P. Speh, L. Kienitz, T. Maier, *Synthesis* **1977**, 73-90.
- [40] H. Langhals, T. Grundei, T. Potrawa, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1996**, 679-682.
- [41] A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, 97, 615-643.
- [42] Ciba-Geigy AG (M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat), EP Appl. 0133156, **1985** [*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 186667].
- [43] H. Langhals, T. Potrawa, *Chem. Berichte.* **1987**, 120, 1075-1078.
- [44] P. Edman, L. B.-A. Johansson, H. Langhals, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8504-8509.
- [45] a) H. Langhals, T. Potrawa, *Chimia* **1990**, 44, 62-67.  
b) H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 497-499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 478-481.
- [46] G. B Dutt, V. J. P. Srivatsavoy, A. V. Sapre, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9705-9710.

- [47] V. J. P. Srivatsavoy, M. Eschle, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 303-304.
- [48] a) H. Langhals, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 739-749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *28*, 724-734.  
b) H. Langhals, S. Pust, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4674-4681.
- [49] a) W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971-988.  
b) W. Rettig, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 398-406.
- [50] G. Calzaferri, H. Gugger, S. Lentwyler, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1969-1987.
- [51] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**.
- [52] L. Friedman, H. Shechter, *J. Org. Chem* **1961**, *26*, 2522-2524.
- [53] J. F. Bieron, F. J. Dinan, in *The Chemistry of Amides* (Hrsg: J. Zabicky), Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [54] Ciba Geigy AG (L. Cassar, A. Iqbal), EP Appl. 0061426, **1982** [*Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 73838].
- [55] J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden, *Acta Cryst.* **1992**, *48*, 696-700.
- [56] G.-P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta. Cryst.* **1976**, *32*, 1420-23.
- [57] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th Edition, Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- [58] M. J. S. Dewar, H. N. Schmeissing, *Tetrahedron* **1959**, *5*, 166-178.
- [59] R. Bolton, G. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 261-289.
- [60] H. G. Rule, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1096-1101.
- [61] A. Suzuki, N. Miyaura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866-876.
- [62] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hitotsa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158-163.
- [63] J. Mizuguchi, G. Wooden, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *10*, 1264-1274.
- [64] A. Suzuki, N. Miyaura, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.

- [65] S. W. Wright, D. L. Hageman, L. P. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095-6097.
- [66] J. K. Stille, *Angew. Chem* **1986**, *98*, 504-519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508-523.
- [67] H. Azizian, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 49-58.
- [68] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2nd Edition, VCH, Weinheim, **1991**.
- [69] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [70] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [71] H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1964**.
- [72] T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, **1982**.
- [73] E. L. Wehry, L. B. Rogers in *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, (Hrsg.: D. M. Hercules), Interscience Publishers, New York **1966**.
- [74] a) S. Kirstein, H. Möhwald, *Adv. Mater* **1995**, *7*, 4460.  
b) O. Würz, G. Scheibe, *Z. Naturforsch. Teil B* **1969**, *24*, 381.
- [75] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd Edition, Academic Press, New York/London, **1971**.
- [76] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229-1244.
- [77] B. Lux, *Dissertation* **1999**, Universität München.
- [78] P. W. Atkins, *Quanten*, Verlag VCH, Weinheim, **1993**.
- [79] H. Langhals, F. Süßmeier, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 309-311.
- [80] M. Poppe, *Dissertation*, Universität München, **1998**.
- [81] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863-927.
- [82] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345-390.
- [83] a) C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375-84.  
b) C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531-9541.

- [84] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473-2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379-2411.
- [85] K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3, Pergamon Oxford, **1990**, 521-549.
- [86] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [87] M. W. Logue, K. Teng, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2549-2553.
- [88] I. D. Campbell, G. Eglinton, *Org. Syn.*, *45*, 39-56.
- [89] D. Villemin, P. Cadiot, M. Kuetegan, *Synthesis Commun.* **1984**, 230-231.
- [90] a) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *Organomet.* **1994**, *13*, 3823-3833.  
b) K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944-1951.
- [91] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 327-331.
- [92] E. Buchwald, M. Meier, S. Karg, P. Pösch, H.-W. Schmidt, P. Strohrriegel, W. Rieß, M. Schwoerer, *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 839-842.
- [93] L. M. Wilson, A. C. Griffith, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 991-994.
- [94] H. Langhals, J. Gold, *J. prakt. Chem.* **1996**, *338*, 654-659.
- [95] T. Enokida, M. Tamano, JP 95157300, **1997**. [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 178818].
- [96] U. Albrecht, H. Bässler, *Chem. Phys.* **1995**, *199*, 207-214.
- [97] D. C. Müller, persönliche Mitteilung.
- [98] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- [99] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- [100] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158-1174.
- [101] J. F. Hartwig, S. Richards, D. Baranano, F. J. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626-3633.
- [102] M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617-620.
- [103] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047-1062.

- [104] a) K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, J. Ayukawa, K. Ohtsuka, Y. Tsuruta, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1679-1683.  
b) D. M. Chapman, A. C. Buchanan, G. P. Smith, G. Mamantov, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 654-663.
- [105] a) R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3916-3925.  
b) P. Berges, J. Kudnig, G. Klar, E. Sanchez-Martinez, R. Diaz Calleja, *Synth. Met.* **1992**, *46*, 207-219.
- [106] a) A. Ehmman, R. Gompper, H. Hartmann, T. J. J. Müller, K. Pohlborn, R. Schütz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 572-575.  
b) W. E. Jones, P. Chen, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 387-388.
- [107] G. J. Kavarnos, *Fundamental Concepts of Photoinduced Electron Transfer in Top. Curr. Chem., Vol. 56*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1991**.
- [108] a) M. Antolovich, P. J. Keyte, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, S. A. Jonker, J. M. Warman, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1933-1941.  
b) A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4577-4489.
- [109] H. Langhals, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1771-1774.
- [110] a) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67.
- [111] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-836.
- [112] W. Frank, *Dissertation*, Universität München **1989**.
- [113] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [114] O. Freundel, *Dissertation*, Universität München, **1996**.
- [115] M. Gross, *Dissertation*, Universität München, **2000**.
- [116] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656-1666.
- [117] F. Closs, *Dissertation*, Universität München, **1988**.
- [118] F. Closs, R. Gompper, H. Nöth, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 875-878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 842-845.

- [119] Ciba-Geigy AG (A. C. Rochat, A. Iqbal, R. Jeanneret, J. Mizuguchi), EP 187620, **1986**  
[*Chem. Abstr* **1986**, 105, 153051].
- [120] B. Virnekäs, *Dissertation*, Universität München, **1993**.
- [121] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 362-364;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 337-339.
- [122] A. Moyano, J. C. Paniagua, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2250-2257.
- [123] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 22. Auflage, Hirzel, Stuttgart,  
**1991**.
- [124] N. Mataga, K. Ezumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 1350-1354.
- [125] H. C. Börresen, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 2463-2467.
- [126] V. Kleinwächter, J. Drobnik, L. Augenstein, *Photochem. Photobiol* **1967**, 6, 133-146.
- [127] H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94,  
2919-2922.
- [128] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,  
Berlin, **1984**.
- [129] T. Zimmermann, *Diplomarbeit*, Universität München, **1997**.
- [130] D. Su, F. M. Menger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696-4698.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Dirk Ostermann  
Karlstraße 43 / II. Aufgang  
80333 München  
geb.: 01.12.1969 in München

### Schulbildung:

1976 – 1980

Regina-Ullmann-Grundschule, München

1980 – 1989

Wilhelm-Hausenstein-Gymnasium, München

### Studium:

10/1989 – 3/1996

Studium der Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

7/1995

Diplom-Hauptprüfung

09/1995 – 3/1996

Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper,  
Institut für organische Chemie der Universität München:  
Thema: „Modellverbindungen für Elektronen- und Energietransferprozesse“

6/1996 – 3/1999

Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. Rudolf Gompper:

ab 05/1999

Nach dem Tod von Prof. Dr. Gompper übernimmt Prof. Dr. Heinz Langhals die Betreuung der Promotion  
Thema: "Neue Fluoreszenzfarbstoffe mit Pyrrolo[3,4-c]pyrrol-Grundgerüst

### Berufstätigkeit:

4/1996 – 9/2000

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Universität München

München, den 20.07.2001