

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

**Epindolidione, Epindoline
und lineare sowie trigonale Imidazolderivate**

Neue Materialien mit interessanten Fluoreszenzeigenschaften

von
Wilma Thür
aus
Wien

2001

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München den 24.09.2001

Wilma Thür

Die Dissertation wurde eingereicht am 24.09.2001

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Langhals
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Steglich

Mündliche Prüfung am 25.10.2001

In memoriam
Professor Dr. Rudolf Gompper

Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
Bu	Butyl
d	Tag, Dublett
DBA	<i>trans,trans</i> -Dibenzylidenacetone $C_6H_5-CH=CH-C(=O)-CH=CH-C_6H_5$
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
FK	Festkörper
FL	Fluoreszenz
h	Stunde
L	Ligand
Me	Methyl
min	Minute
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ph	Phenyl
Schmp.	Schmelzpunkt
sh	Schulter
SS	Stokes-Verschiebung
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1	Einleitung	1
1.1	Fluoreszenzfarbstoffe	1
2	Aufgabenstellung	5
B	Allgemeiner Teil	6
1	Epindolidione	6
1.1	Literatur- und Syntheseübersicht	6
1.2	Synthesestrategie	9
1.3	Synthese	10
1.3.1	Bis(arylamino)maleinsäuredimethylester	10
1.3.2	3-Arylamino-4-chinolon-2-carbonsäuremethylester	13
1.3.3	Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dione (Epindolidione)	15
1.4	Alkylepindolidione	19
1.4.1	<i>N</i> -Monoalkylepindolidione und <i>N,N'</i> -Dialkylepindolidione	19
1.4.2	<i>N,N'</i> -Dimethylepindolidione	28
1.4.3	Umsetzung der Bromverbindungen 32f und 32i	29
1.4.4	Light Emitting Diodes (LEDs)	36
2	Epindoline	48
2.1	Literatur- und Syntheseübersicht	48
2.2	Synthesestrategie	49
2.3	Synthese	50
2.3.1	6,12-Dichlorepindolin	50
2.3.2	6,12-Dimethylthioepindolin	52
2.3.3	Umsetzungen der Verbindungen 69 und 58 mit Nucleophilen	52
3	Imidazole	74
3.1	Literaturübersicht	74
3.2	Lineare Lophin- und Lophin-analoge Verbindungen	75
3.2.1	Synthesestrategie	75
3.2.2	Synthese von Vinamidiniumsalzen und Amidinen	76
3.2.3	Umsetzung der Amidine 91b und 90 mit Vinamidiniumsalzen	79
3.3	Sternförmige Lophin- und Lophin-analoge Verbindungen	87

3.3.1	Synthesestrategie	87
3.3.2	Synthese der Aldehyde 95 , 96 , 97 und 98	88
3.3.3	Umsetzung von 95 mit den Benzilen 112a,b,c und Phenanthrenchinon 112d	90
3.3.4	Umsetzung von 96 mit den Benzilen 112a,b,c und Phenanthrenchinon 112d	94
3.3.5	Umsetzung von 97 mit den Benzilen 112a,b,c und Phenanthrenchinon 112d	98
3.3.6	Nichtlineare Optik	105
3.3.7	Umsetzung von 98 mit den Benzilen 112a,b,c und Phenanthrenchinon 112d	113
3.3.8	Ein sternförmiges Imidazol mit Imidazolzentraleinheit 126	117
3.3.9	Vergleich der Absorptions- und Emissionseigenschaften der Substanzklassen 113 , 115 , 119 und 124	120
C	Zusammenfassung	123
D	Experimenteller Teil	129
E	Literaturverzeichnis	213

A Einleitung und Aufgabenstellung

1 Einleitung

Durch die Vergabe des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2000 an A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa für die Entdeckung leitfähiger Polymere wird der Tatsache Rechnung getragen, dass immer mehr neue Materialien mit besonderen elektrischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften für die moderne Informationstechnologie benötigt und entwickelt werden. Die Chemie und Physik solcher neuer Materialien umfasst das Forschungsgebiet „materials science“, in dem ein interdisziplinäres Zusammenarbeiten von Physikern, Materialforschern und präparativ arbeitenden Chemikern erforderlich ist. Ein Teilgebiet der „advanced materials“ ist die Suche nach neuen molekularen ferromagnetischen Werkstoffen^[1] mit möglichst hoher Curie Temperatur. Andere Forschungsarbeiten befassen sich mit Materialien mit nicht linearen optischen Eigenschaften, die wegen der fortschreitenden Entwicklung der Lasertechnologie großes Interesse finden. Die Frequenzverdopplung kohärenten Laserlichts (Second Harmonic Generation, SHG), die erstmals durch Frank und Mitarbeiter^[2] an Quarz nachgewiesen wurde, zählt zu den wichtigsten und am meisten untersuchten nichtlinearen optischen Eigenschaften. Während anfängliche Forschungsarbeiten sich auf anorganische Systeme konzentrierten, werden heute organische Moleküle mit intramolekularem Charge Transfer untersucht, die aufgrund höherer Transparenz, kürzerer Schaltzeiten, kleinerer Dielektrizitätskonstanten, höherer Beständigkeit gegenüber Laserlicht sowie einer Vielzahl an Verarbeitungsmöglichkeiten den traditionell verwendeten anorganischen Substanzen überlegen sind^[3].

Besonders rasant verläuft die Entwicklung auf dem Gebiet der LEDs (light emitting diodes). Hier werden neben elektrisch leitfähigen organischen Materialien Substanzen benötigt, die Elektrolumineszenz aufweisen. Da der Mechanismus der Elektrolumineszenz dem der Fluoreszenz ähnlich ist, steigt die Nachfrage nach Fluoreszenzfarbstoffen stark an.

1.1 Fluoreszenzfarbstoffe

Unter der Vielzahl der organischen Farbstoffe zeichnen sich einige wenige durch die Eigenschaft aus, unter Bestrahlung mit Licht selbst zu leuchten. Diese Lumineszenzerscheinung wurde von Stokes als Fluoreszenz bezeichnet. Eine wichtige

Maßzahl zur Quantifizierung des Fluoreszenzvermögens eines Farbstoffs ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ , die den Quotienten aus der Anzahl der emittierten durch die Anzahl der absorbierten Photonen angibt.

Die Abläufe der Absorption, Emission und strahlungslosen Deaktivierung lassen sich gut an Hand des Jablonski-Diagramms (Abb. 1) darstellen.

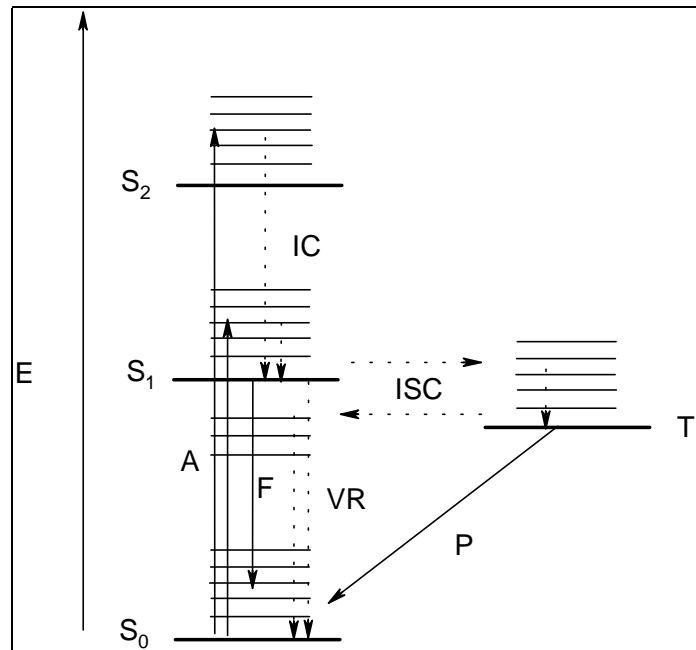


Abb. 1 Vereinfachtes Jablonski-Diagramm; A Absorption, F Fluoreszenz, P Phosphoreszenz, IC Internal Conversion, ISC Intersystem Crossing, VR Vibrationsrelaxation, S_0 Singulett-Grundzustand, S_1 erster angeregter Singulettzustand, S_2 zweiter angeregter Singulettzustand, T_1 erster Triplett-Zustand

Durch einfallende Strahlung wird ein Molekül im Singulett-Grundzustand S_0 (alle Spins sind gepaart) in einen angeregten Singulettzustand S_1 oder einen höheren angeregten Zustand S_2 , usw. angehoben. Die Anregung erfolgt so schnell (10^{-15} s), dass die Kerne, da sie eine sehr viel größere Masse haben als Elektronen, bei einem elektronischen Übergang praktisch in Ruhe bleiben (Franck-Condon-Prinzip). Da die räumliche Anordnung der Kerne während der Anregung unverändert bleibt, lässt sich der Übergang in einem entsprechenden Koordinatensystem als eine vertikale Linie darstellen. Gleichzeitig wird das Molekül aber auch zu Schwingungen angeregt. Stöße mit dem umgebenden Medium veranlassen das Molekül zu strahlungslosen Übergängen aus einem angeregten Singulettzustand in einen angeregten niedrigeren Singulettzustand (internal conversion IC). Wenn das Molekül den niedrigsten Schwingungszustand des ersten angeregten elektronischen Zustands erreicht hat, können unterschiedliche Prozesse eintreten. (Satz von Kasha: das fluoreszierende Niveau ist das niedrigste Niveau einer gegebenen Multiplizität).

- Übergang vom angeregten elektronischen Zustand in den Grundzustand durch Strahlungsemission (Fluoreszenz (Lebensdauer $\tau = 10^{-6}$ - 10^{-9} s))
- Strahlungsloser Übergang vom angeregten elektronischen Zustand in den Grundzustand durch Vibrationsrelaxation (VR ($\tau \geq 10^{-12}$ s)).
- Ist ein zum angeregten Singulettzustand energetisch ähnlicher Triplettzustand vorhanden und erfolgt die Schwingungsdesaktivierung nicht zu schnell, kann ein strahlungsloser Übergang durch Spin-Bahn-Kopplung vom Singulettzustand in den Triplettzustand (Intersystem Crossing ISC ($\tau = 10^{-5}$ -10 s)) erfolgen. Aus dem Triplettzustand kann das Molekül durch Lichtemission (Phosphoreszenz P ($\tau = 10^{-4}$ -100 s)) oder strahlungslos durch Intersystem Crossing in den Singulettgrundzustand übergehen.

Die beiden letzten Prozesse führen als Konkurrenzreaktionen der Fluoreszenz zu einer Verminderung der Fluoreszenzquantenausbeute.

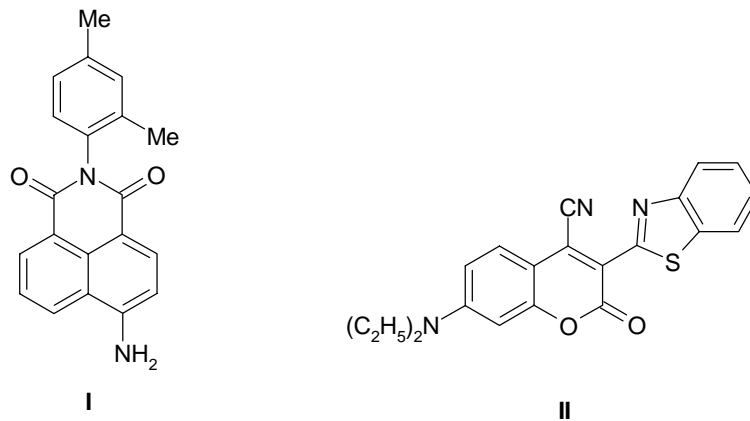
Damit Fluoreszenzfarbstoffe in technische Produkte wie zum Beispiel in Farbstofflasern^[4], Flüssigkristallanzeigen^[5], Fluoreszenzsolarkollektoren^[6], Lichtleitern^[7], organischen Solarzellen^[8] oder OLEDs^[9] eingesetzt werden können, sollten folgende Voraussetzungen erfüllt sein^[10]:

- Gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln oder einer Matrix
- Sehr hohe Lichteinheit (Photostabilität)
- Große Stokes-Verschiebung (d. h. geringe Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum)
- Hohe Fluoreszenzquantenausbeute

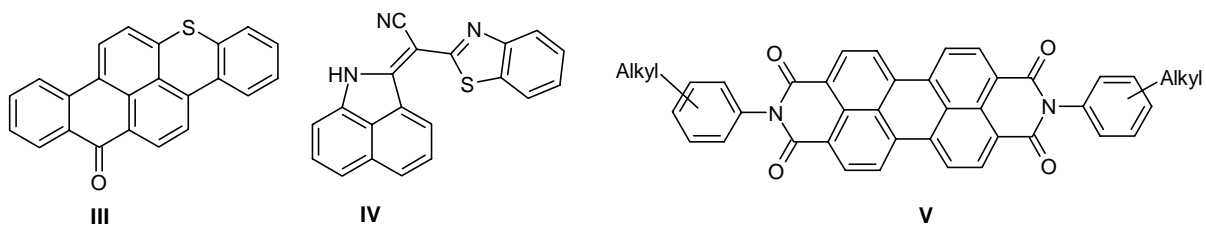
Die schlechte Löslichkeit gewisser organischer Verbindungen ist im allgemeinen auf zwei Effekte zurückzuführen^[11], zum einen auf Bildung von Agglomeraten bedingt durch starke π - π -Wechselwirkungen wie bei den Phthalocyaninen, zum anderen auf inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken wie bei den Chinacridonen. Durch Alkylierung besonders mit sterisch anspruchsvollen Substituenten kann die Löslichkeit erheblich verbessert werden. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken kann durch NH-Alkylierung unterbunden werden. Die Photostabilität von Farbstoffen kann dadurch erhöht werden, dass Quencher wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2.]octan^[12] die Zerstörung der Farbstoffe durch Singulett-Sauerstoff verhindern und so die Lebensdauer von Chromophoren zum Teil mehr als verdoppeln^[13]. Um eine Reabsorption des emittierten Lichtes zu vermeiden, sollten die Fluoreszenzfarbstoffe eine möglichst große Stokes-Verschiebung aufweisen. Große Stokes-Verschiebungen werden beobachtet, wenn im angeregten Zustand Prozesse ablaufen, die

diesen energetisch absenken. Zu ihnen zählen z. B. die Relaxation der Solvathülle um den Fluorophor, eine Deprotonierung-Protonierung nach dem Förster-Mechanismus, eine Änderung der Molekülgeometrie oder ein Energieübertragungs-Mechanismus^[10]. Wie sich die Molekülstruktur auf die Fluoreszenzquantenausbeute auswirkt, ist bis heute nicht genau geklärt. Doch sollten die Konkurrenzprozesse wie strahlungslose Deaktivierung und Intersystem Crossing zum Triplettzustand möglichst gering gehalten werden. Außerdem führen hohe Farbstoffkonzentrationen oder Verunreinigungen zur Fluoreszenzlöschung.

Die wenigsten im Handel erhältlichen Fluoreszenzfarbstoffe erfüllen alle oben genannten Kriterien. Zum Beispiel zeichnen sich das Naphthalimid **I**^[14] durch seine besonders brillante gelbgrüne Fluoreszenz und das Cumarinderivat **II**^[15] durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aus, doch weisen beide Moleküle nur eine geringe Photostabilität auf.



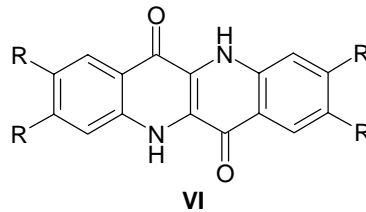
Andere Fluorophore verfügen dagegen wie zum Beispiel Thioxanthen Fluorescent Red GG **III**^[16], Naphtholactam **IV**^[17] oder das Perylen **V**^[18] über eine hohe Lichtechtheit. Dafür besitzen sie nur kleine molare Absorptionskoeffizienten bzw. kleine Fluoreszenzquantenausbeuten bzw. kleine Stokes-Verschiebungen.



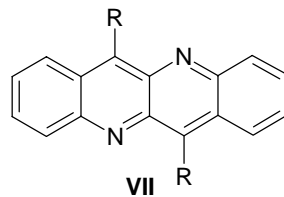
2 Aufgabenstellung

Zielsetzung dieser Arbeit war es:

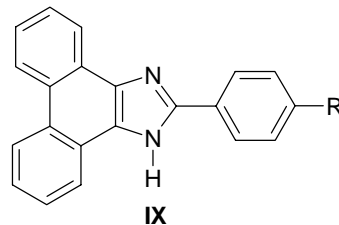
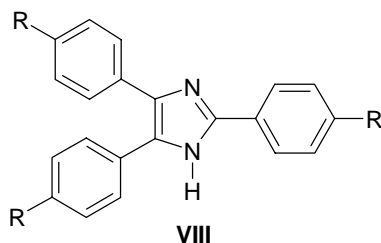
- lösliche 2,8- und 3,9- substituierte Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dione **VI** herzustellen und diese insbesondere bezüglich ihres Absorptions-, Fluoreszenz- und Photostabilitätsverhaltens sowie ihren Einsatz in Lichtleitern und OLEDs zu untersuchen;



- 6,12- substituierte Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridine **VII** zu synthetisieren und ihre Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften zu charakterisieren, da die Substanzklasse der Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridine bis jetzt kaum Beachtung gefunden hat;



- sowohl mono- als auch dichromophore 2,4,5-Triarylimidazole **VIII** und 2-Arylphenanthroimidazole **IX** herzustellen und ihre Absorptions-, Emissionseigenschaften zu untersuchen sowie die Frage zu klären, ob sie die Anforderungen an Photostabilität, große Stokes-Verschiebung und hohe Fluoreszenzquantenausbeute für die Anwendung in Lichtleitern erfüllen.



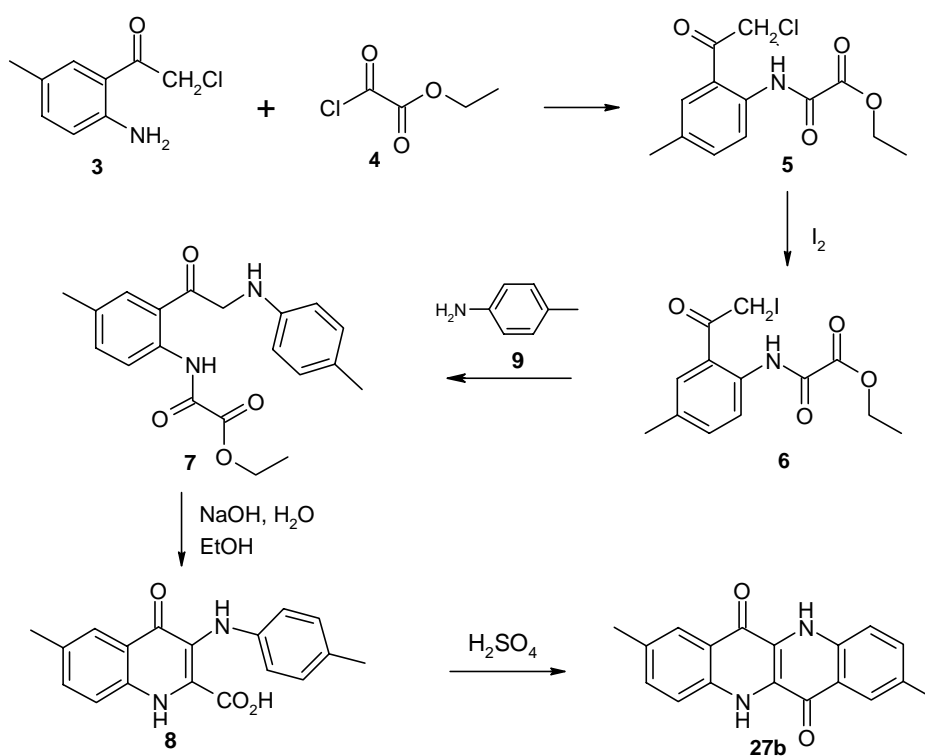
- sternförmige trichromophore 2,4,5-Triarylimidazole und 2-Arylphenanthroimidazole mit Donor- sowie Akzeptor-Zentraleinheit zu synthetisieren und ihre Eigenschaften im Hinblick auf Absorption, Fluoreszenz und eine Anwendung in der nichtlinearen Optik zu untersuchen.

B Allgemeiner Teil

1 Epindolidione

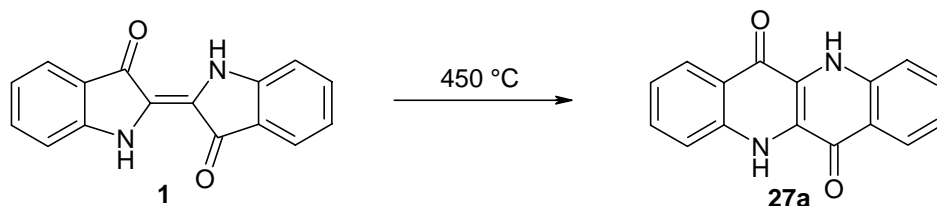
1.1 Literatur- und Syntheseübersicht

Im Jahr 1934 synthetisierten Ainley und Robinson^[19] auf der Suche nach Strukturisomeren des Indigos (**1**) und seinen Eigenschaften erstmals 2,8-Dimethyldibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**27b**). Diese Substanzklasse wurde von ihnen Epindolidione benannt. Sie starteten ihre Synthese mit dem schwer zugänglichen 2-Chlor-2'-amino-5'-methylacetophenon (**3**) und gelangten nach einer fünfstufigen Synthese zum Zielmolekül **27b**.

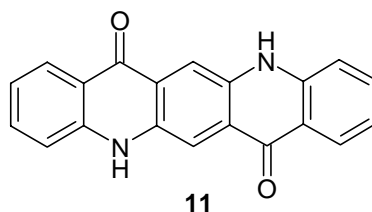


In beiden Molekülsystemen ist die farbgebende Gruppe das gekreuzt konjugierte vinyloge Amid. Obwohl sie im Fall des Indigos (**1**) zu einer blauen Farbe, im Fall vom Epindolidion (**27a**) zu einer gelben Farbe führt. Nach Klessinger und Lüttke^[20] sind die Epindolidione aber gerade wegen des gleichen Grundchromophors als indigoide Farbstoff anzusehen. Jahrzehnte später konnten Haucke und Graneß^[21] Indigo (**1**), das weder eine thermische noch eine

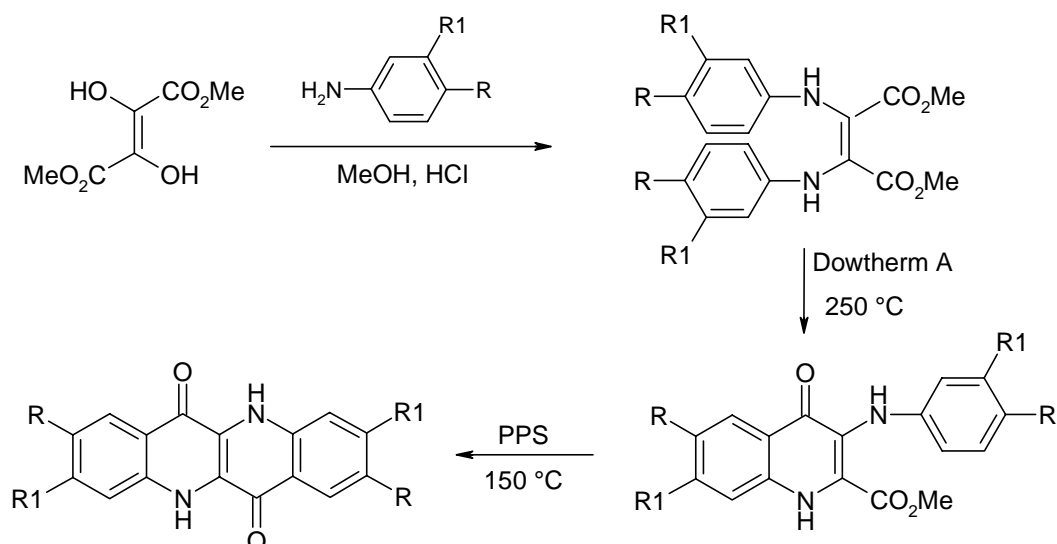
photochemische *trans-cis*-Isomerisierung zeigt, unter Vakuum in der Dampfphase bei 450 °C in Epindolidion (**27a**) überführen.



Aber nicht nur die Strukturverwandtschaft zu Indigo machte die Substanzklasse der Epindolidione interessant, sondern auch ihre Unlöslichkeit, die auf inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist, und ihre Lichtechtheit. Damit fanden sie in Analogie zu der Pigmentklasse der Chinacridone (**11**), die schon 1958 von DuPont^[22] als Violett- und Rotpigment kommerziell vermarktet wurden, eine mögliche Anwendung als Pigmentfarbstoff. Die Chinacridone unterscheiden sich von den Epindolidionen dadurch, dass sich zwischen den heterocyclischen Ringen ein Benzolring befindet.



Um an den Erfolg der Chinacridone anschließen zu können, musste erst ein geeigneter Weg gefunden werden, Epindolidione leichter zugänglich zu machen. Dieses gelang Jaffe und Matrick^[23] im Jahr 1967 mit neuen Synthesekonzepten. Diese Synthese und die Anwendung als gelb-oranges Pigment ließen sich die Firma DuPont patentieren. Ihr erfolgreichster Syntheseweg startet mit Dihydroxyfumarsäuredimethylester und Anilinderivaten, die sie zu Bis(arylamino)maleaten kondensierten. Diese wurden durch eine thermische Cyclisierung (Conrad-Limpach-Cyclisierung) in Chinolonderivate überführt, welche in Polyphosphorsäure zu den Epindolidionderivaten cyclisiert wurden.



Damit war der Bann gebrochen und es folgten eine Reihe anwendungsbezogener Patente. In den Jahren 1978 bis 1988 sicherten sich Eastman Kodak Co. die Rechte an dem elektrisch photosensitiven Gelbpigment für ein photoelektrophoretisches Bildaufzeichnungsverfahren^[24] und für seine Eigenschaft als Halbleiter für organische Elektrolumineszenzdevices^[25]. Im Zuge dieser Forschungen entwickelte Kim und Maggiulli^[26] eine weitere Synthese. Sie gingen von einer Kondensation von *N*-Phenylglycinethylester mit Diethyloxalat aus. Das entstandene Anilinoxalacetat setzten sie mit Anilin zu einem Isomerengemisch aus Dianilinomalonsäureethylester und Dianilinofumarsäureethylester um, das sie unter den selben Bedingungen wie Jaffe und Matrick^[27] in zwei Schritten zu **27a** cyclisierten.

Ende der 90er Jahre knüpfte die japanische Firma Toyo Ink Mfg. Co. an den Erfolg an und patentierte das Pigment als gelben elektrostatischen Toner und als licht- und wasserresistente Tinte.

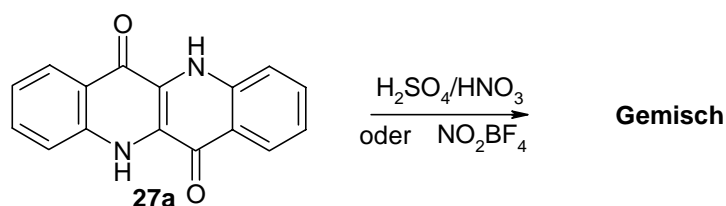
Aber nicht nur Materialforscher, sondern auch Peptidchemiker zeigten am Epindolidion Interesse. Kemp und Bowen^[28] bauten 2,8-Diacylaminoepindolidion in Peptide ein, um an diesem Modell die Entstehung der β -Faltblattstruktur von Peptiden zu untersuchen.

Obwohl Ainley und Robinson eine kräftige grüne Fluoreszenz in Lösung feststellten, schenkte man ihr kaum Beachtung. Ein Grund hierfür ist die schlechte Löslichkeit von **27a**, die durch Alkylierung am Stickstoff verbessert werden konnte, erste Arbeiten darüber stammen von Lechner^[29]. Fluoreszenzeigenschaften löslicher Epindolidione eröffnen ein neues bis jetzt kaum untersuchtes Forschungsgebiet. Die Aktualität des Themas belegen japanische Offenlegungsschriften der Firmen Toyo Ink Mfg. Co.^[30] und Mitsui Chemicals Inc.^[31] aus dem Jahr 1999 über organische Elektrolumineszenzdevices.

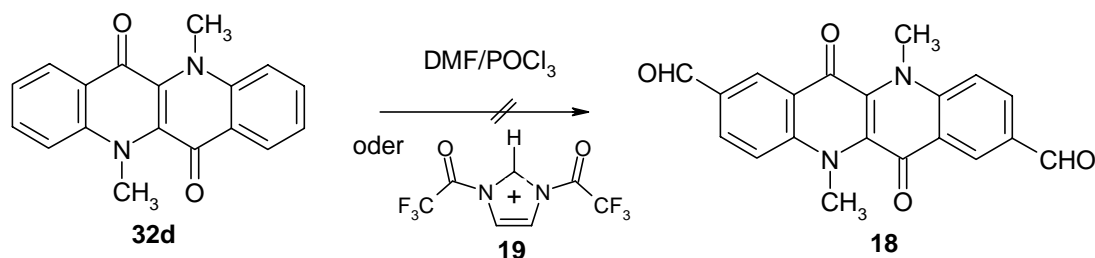
1.2 Synthesestrategie

Um die Fluoreszenzeigenschaften der Substanzklasse der Epindolidione näher untersuchen zu können, muss man in erster Linie lösliche Derivate synthetisieren. Dies kann entweder durch Alkylierung an einem oder beiden Stickstoffatomen des Grundkörpers erfolgen, oder durch Einführung löslich machender Substituenten an den Benzolringen.

Ein weiteres erstrebenswertes Ziel ist es, auf möglichst einfache Weise eine große Molekülvielfalt herzustellen. Als geeignete Synthesebausteine erschienen die Amino-, Brom-, und Formylderivate, mit denen eine Vielzahl an Folgereaktionen durchgeführt werden kann. Diese Verbindungen sollten sich durch Nitrierung und anschließender Reduktion, durch Bromierung und durch Formylierung des unsubstituierte Epindolidion (**27a**) herstellen lassen. Doch führten die Versuche, **27a** mit Nitriersäure zu nitrieren, zu einem Gemisch aus Mono-, Di-, Tri- und Tetranitroepindolidion, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht getrennt werden konnte. Auch mildere Reaktionsbedingungen mit Nitroniumtetrafluoroborat in Trifluoressigsäure brachten nicht das erwünschte Ergebnis.



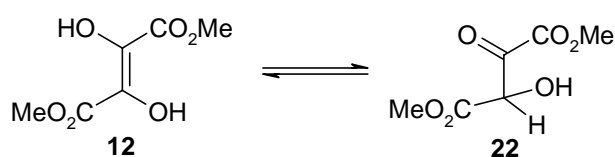
Die Umsetzungen des *N,N'*-Dimethylepindolidion^[29] (**32d**) unter Vilsmeier-Haack^[32] Bedingungen zum Diformylderivat (**18**) schlugen fehl. Auch die Methode nach Bergmann^[33] mit dem in situ aus Imidazol und Trifluoressigsäureanhydrid hergestellten *N,N'*-Diacylimidazolium-Ion (**19**) zeigte keinen Erfolg.



Andere Aldehydsynthesen für Aromaten gehen von Benzylhalogeniden aus, die durch Seitenkettenhalogenierung meist gut zugänglich sind. Zu den bekanntesten Verfahren zählen die Kröhnke-^[34], die Sommelet-^[35] und die Kornblum-Reaktion^[36]. Wobei im Sommeletverfahren die Reaktion eher von Donorsubstituenten, im Kröhnkeverfahren die Reaktion von Akzeptorsubstituenten begünstigt wird. Doch dieser Syntheseweg scheiterte an

	14i		14j		14k
R=R1=R3=H R2=	Br	R3=H R=R1=R2=	OMe	R=R1=R2=H R3=	<i>t</i> -Bu

Den Reaktionsmechanismus für **14** stellt man sich in Analogie zur säurekatalysierten Reaktion von Anilin mit Benzoin^[37] folgendermaßen vor. Die Ketoform (**22**) von **12** wird protoniert, reagiert mit **13** und spaltet Wasser ab. Nun kann sich ein zweites Ketotautomeres bilden und den Prozess noch einmal durchlaufen.



Die Frage welches der beiden möglichen Isomeren, *cis* oder *trans*, bei der Kondensation zwischen **12** und Anilin entsteht wurde an Hand der Verbindung **14e** untersucht.

Das ¹H-NMR-Spektrum der aus Butanol umkristallisierten Verbindung **14e** in DMSO ergab einen doppelten Signalsatz, für die Methoxygruppe des Esters ein Signal bei 3.61 ppm und 3.70 ppm im Verhältnis 1:17. Für das AA'BB'-System sieht man zwei Dubletts bei 6.88 ppm und 7.63 ppm mit geringer Intensität und zwei Dubletts bei 6.66 ppm und 7.52 ppm mit großer Intensität und für die Stickstoffprotonen ein großes Signal bei 8.81 ppm und ein kleines bei 8.94 ppm. Ursache für den doppelten Datensatz ist ein Isomerengemisch aus dem *cis*- und *trans*-Isomeren, also Maleat und Fumarat. Eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren ist in diesem Fall über die Kopplungskonstanten nicht möglich. Doch führte eine ¹H-NMR-Messung des Rohprodukts zu einem Spektrum mit einfachen Signalsatz. Handelt es sich um das *cis*-Isomere, sollte es sich durch Erhitzen in das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer überführen lassen^[38]. Also wurden Hochtemperatur-¹H-NMR-Messungen des Rohproduktes in DMSO durchgeführt. Die Spektren der bei 25 °C, 50 °C, 75 °C und 90 °C durchgeführten Messung zeigten keine Veränderung. Da die Messungen an dem zur Verfügung stehenden NMR-Gerät nur bis zu einer Temperatur von 90 °C durchgeführt werden konnten und diese Temperatur für eine Isomerisierung mit großer Wahrscheinlichkeit zu gering ist, wurde das NMR-Rohr vor einer weiteren Messung zwei Stunden auf 130 °C erhitzt. Das Ergebnis war ein doppelter Signalsatz im Verhältnis 1:8. Da die umgekehrte Reaktion Fumarat thermisch in Maleat zu isomerisieren nicht durchführbar ist, belegt das Ergebnis, das kein Gleichgewicht darstellt, die von Jaffe und Matrick^[27] gemachte Annahme,

dass sich das *cis*-Isomere bilde. Sie stützten ihre Annahme auf IR-Spektren und Dipolmessungen. Außerdem stehen die Verschiebungen der Protonen der beiden Isomeren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Einklang mit den Beobachtungen von Kim und Maggiulli^[26] an Diethylfumarat und Diethylmaleat. Das Singulettssignale der Methoxygruppe des Fumarat ist gegenüber der des Maleats Hochfeld verschoben, wogegen die beiden Dubletts des AA'BB'-Systems tieffeldverschoben sind (siehe Tab. 1).

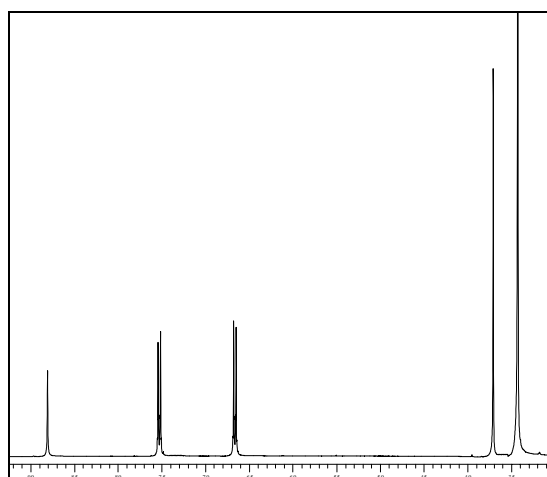


Abb. 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14e** (Rohprodukt) in DMSO

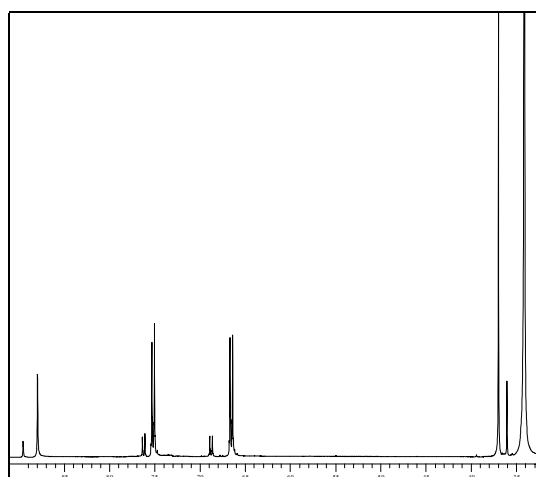
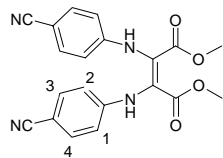
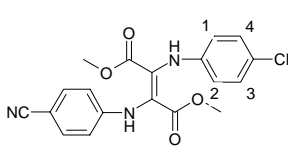


Abb. 3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14e** (Rohprodukt) in DMSO nach 2 h bei 130 °C.

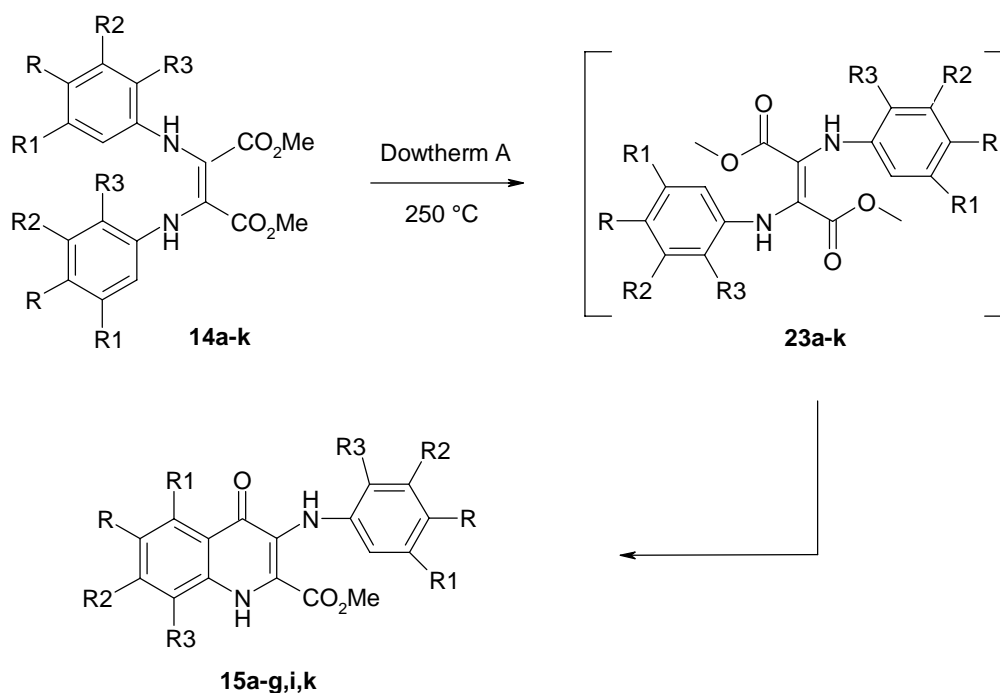
Tab. 1: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der *cis* und *trans* Isomeren **14e** und **23e**.

 14e			 23e		
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm)					
s	3.70	OMe	s	3.61	OMe
d	6.66	1,2-H	d	6.88	1,2-H
d	7.52	3,4-H	d	7.63	3,4-H
s	8.81	NH	s	8.94	NH

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in Butanol umkristallisierten Verbindung **14e** lässt den Schluss zu, dass bereits bei einer Temperatur von 118 °C eine Isomerisierung einsetzt.

1.3.2 3-Arylamino-4-chinolon-2-carbonsäuremethylester

Eine weit verbreitete Methode 4-Chinolone zu synthetisieren ist die von Conrad-Limpach, bei der β -Anilinoacrylate thermisch bei ungefähr 250 °C cyclisiert werden. Im Unterschied zu frühen Arbeiten, die den Ester ohne Lösungsmittel erhitzen und mäßige Ausbeuten erhielten, führt man die Cyclisierung heute in hochsiedenden inerten Lösungsmitteln durch. Von einer Begrenzung der Synthese durch Donor- oder Akzeptorsubstituenten am Benzolring wird nicht berichtet. So ist sie die Methode der Wahl um aus **14** die Chinolone **15** herzustellen. Bei Temperaturen von 250 °C isomerisiert das Maleat zu Fumarat, welches dann unter Abspaltung von Methanol zu **15** cyclisiert.

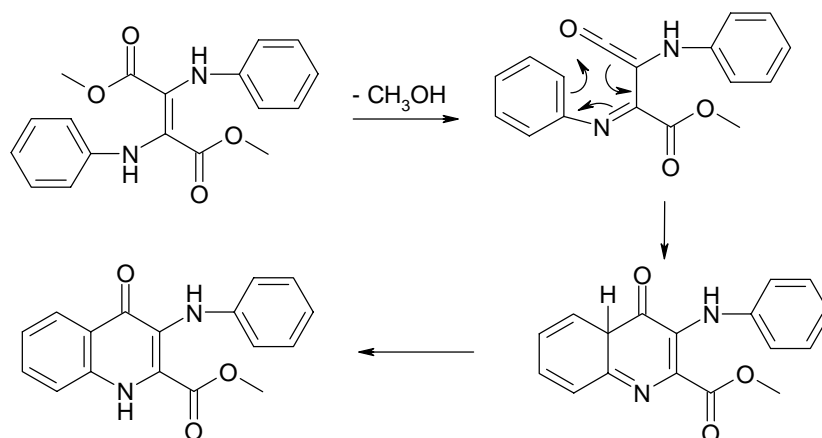


	15a	15b	15c	15d	15e	15f	15g
R1 = R2 = R3 = H R=	H ^[27]	Me ^[27]	OMe ^[27]	Br ^[23]	CN	Ph	NO ₂ ^[28]

	15i		15k
R = R1 = R3 = H R2=	Br	R = R1 = R2 = H R3=	<i>t</i> -Bu

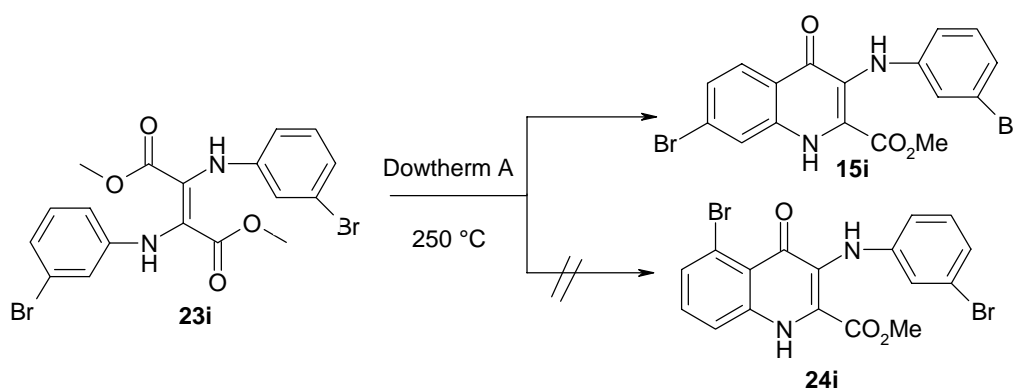
Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Kemp^[28] ergaben, dass die am Stickstoff methylierten Maleate sich nicht thermisch cyclisieren lassen. Diese Tatsache gibt Aufschluss auf einen möglichen Mechanismus. Zuerst wird unter Bildung eines Iminoketen Methanol eliminiert,

das dann einen intramolekularen electrocyclischen Ringschluss durchläuft. Ein anschließender 1,3-H-Shift bildet das Chinolon.



Die in der Literatur angegebenen Reaktionsbedingungen [langsames Zutropfen einer Lösung aus 100 g **14** in 1 l "Dowtherm A" (ein eutektisches Gemisch aus Biphenyl und Biphenylether) zu 400 ml siedenden "Dowtherm A" in einem Zeitraum von ½ h und weiteres Erhitzen für 15 min] konnte auf kleinere Reaktionsansätze nicht übertragen werden. Unter diesen Bedingungen trat Zersetzung ein, und **15** konnte nur in geringen Ausbeuten isoliert werden. Verkürzte man die Reaktionszeit auf 20 min, erhielt man das Produkt in Ausbeuten von 80-90 %. Mit Ausnahme von **14h** und **14j** konnten die oben genannten Maleate unter diesen Bedingungen cyclisiert werden. Ein Grund, dass **14h** und **14j** nicht thermisch cyclisieren, könnten die starken Donorsubstituenten sein, die die Acidität des N-H herabsetzen und damit den einleitende Schritt der Reaktion, die Eliminierung von Methanol, erschweren.

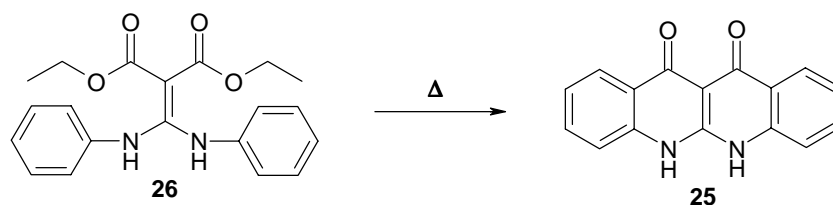
Verbindung **14i** kann zu zwei Isomeren cyclisieren, dem 5-Brom-(**24i**) und dem 7-Bromchinolon (**15i**).



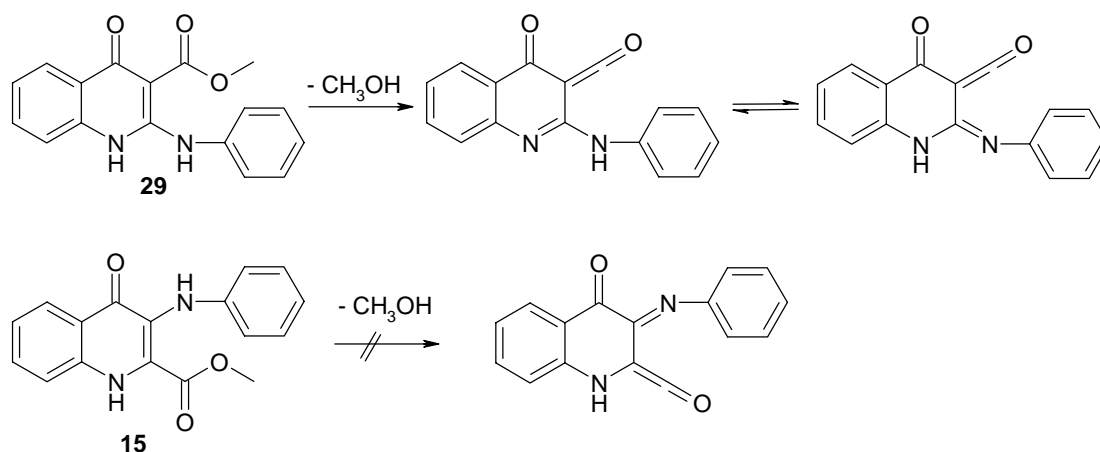
Unter den gegebenen Versuchsbedingungen entstand nur das sterisch anspruchslosere Produkt **15i**.

1.3.3 Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dione (Epindolidione)

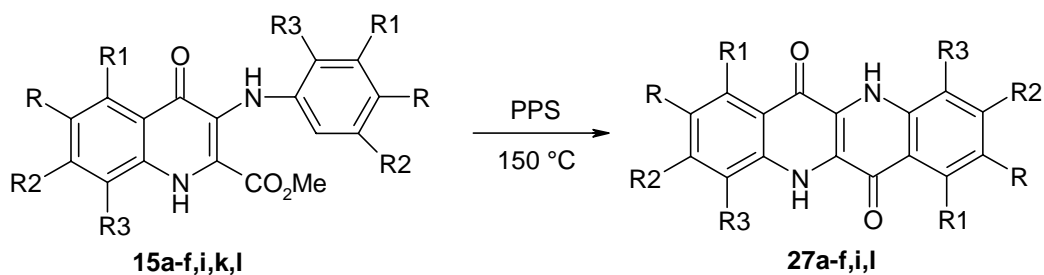
Im Gegensatz zum Dibenzo[b,g][1,8]naphthyridin-11,12-dion (**25**), einem Strukturisomer des Epindolidions, welches sich direkt aus dem Dianilinomethylenmalonat (**26**) thermisch zu **25** cyclisieren lässt, hält die thermische Reaktion bei den Epindolidionen auf der Stufe der Chinolone an.



Auch hier könnte der in 3.3.2 aufgeführte Mechanismus Aufschluss bringen. Betrachtet man die in der ersten Cyclisierung entstandenen Chinolone **15** und **29**, so müsste für die zweite Cyclisierung wiederum Methanol aus ihnen eliminiert werden. In dem Fall scheint aber durch die Cyclisierung die Acidität des N-H von **15** so weit herabgesetzt zu sein, dass wie bei den mit starken Donoren substituierten Maleaten **14h** und **14j** thermisch kein Methanol abgespalten werden kann. Dagegen sind die N-H von **29** anscheinend acide genug, die Iminketenzwischenstufe durch Methanol-Eliminierung zu bilden.



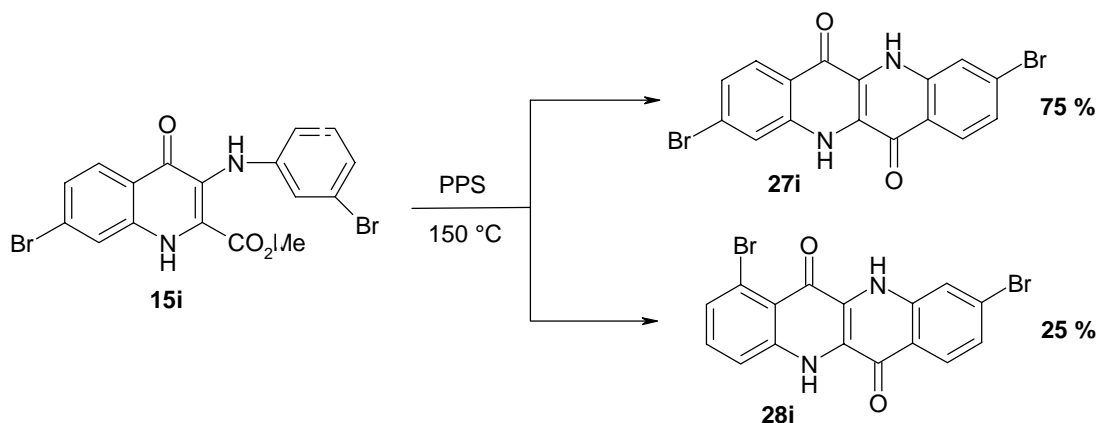
Gute Erfolge erzielte man in der Chinacridonsynthese, indem man 2,5-Diarylaminoterephthalsäure oder ihre Ester unter Zusatz von Friedel-Craft Katalysatoren zu den linear *trans*-Chinacridonen cyclisierte. Auch die Chinolone **15a-f**, **i**, **k**, **l** lassen sich unter Einsatz von Katalysatoren, wie Polyphosphorsäure oder einer Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze zu den Epindolidionen umsetzen.



	27a	27b	27c	27d	27e	27f	27i
R1 = R2 = R3 = H R =	H ^[27]	Me ^[27]	OMe ^[27]	Br ^[23]	CN	Ph ^[30c]	NH ₂ ^[28]

	27i
R = R1 = R3 = H R2 =	Br

Versuche, die Nitroverbindung **15g** in Polyphosphorsäure zu cyclisieren, ergaben nur einen schwarzen nicht zu identifizierenden Rückstand. Da aber das Diaminoepindolidion (**27i**) von Interesse ist und eine Reduktion des Dinitroepindolidions zum Amin sich wegen der schweren Löslichkeit sicherlich als schwierig erwiesen hätte, reduzierte man **15g** in wässriger Salzsäure mit Zinndichlorid zur Aminoverbindung **15i**. Diese wurde in einer Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze zu **27i** umgesetzt. Um eine Hydrolyse der Cyanogruppen zu vermeiden, wurde auch Verbindung **15e** in einer Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze statt in Polyphosphorsäure cyclisiert. Das *t*-Butylchinolon (**15k**) durchlief unter den Bedingungen der sauren Katalyse eine Retro-Friedel-Craft-Alkylierung und konnte nur als Gemisch aus Di-*t*-butyl-, Mono-*t*-butyl- und unsubstituiertem Epindolidion isoliert werden. Verbindung **15i** kann wiederum zu dem symmetrischen 3,9-Dibromepindolidion (**27i**) oder zu dem unsymmetrischen 3,7-Dibromepindolidion (**28i**) reagieren.



Um die Isomerenbildung zu untersuchen, wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gelben Produkts in D_2SO_4 aufgenommen. Es ergab sich im Gegensatz zur thermischen Cyclisierung ein Isomerengemisch der Verbindungen **27i** und **28i** von ungefähr 75 % zu 25 %.

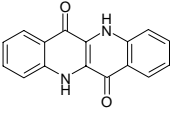
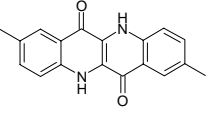
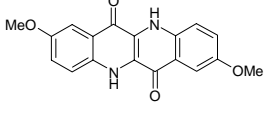
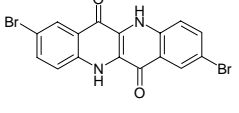
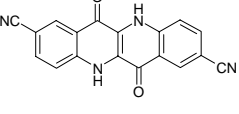
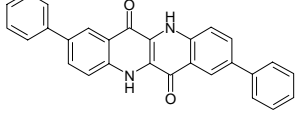
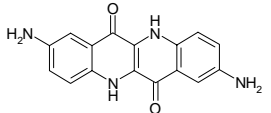
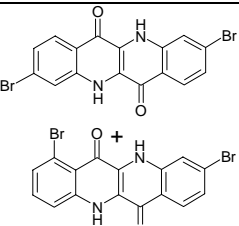
1.3.3.1 *UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von 27a-f, i, l*

Als Pigment stehen die Eigenschaften und die Farbe des Festkörpers von **27** im Vordergrund, aber hier sollen die Elektronenspektren in Lösung untersucht werden. Da sich die Epindolidione in Dimethylsulfoxid etwas anlösen, konnten UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Lösung aufgenommen werden und auf ihrer Basis die Einflüsse der Substituenten auf den Grundkörper diskutiert werden.

Die Absorptionsspektren von **27a-f,l** teilen sich in drei Bereiche auf. Einen mit mehreren intensitätsschwachen Banden zwischen 470 nm und 400 nm, einen zweiten mit einer oder zwei Banden zwischen 360 nm und 310 nm und einen dritten mit einer intensitätsstarken Bande um 280 nm. Je nach Stärke des Donorsubstituenten in den Positionen 2 und 8 verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum bathochrom. So hat die Diaminoverbindung **27l** ihr längstwelliges Absorptionsmaximum bei 479 nm, eine Verschiebung von rund 30 nm. Einher geht eine Veränderung in den Intensitätsverhältnissen der Bandenstruktur. Der zweite Bereich, die Bande bei 334 nm, gewinnt an Intensität, während die kurzwellige intensitätsstarke Bande bei 280 nm fast verschwindet. Die Spektren der anderen Verbindungen **27b-f,i** ähneln in ihrem Aufbau dem des unsubstituierten Grundkörpers. Ein stärkeres Abweichen wird nur beim Spektrum der Verbindung **27l** durch die Aminogruppen gefunden. Führt man an den Positionen 2 und 8 eine Akzeptorgruppe in das Grundsystem ein, wie bei Verbindung **27e** so verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum geringfügig bathochrom von 447 nm (**27a**) nach 449 nm (**27e**).

Die Emissionsspektren der in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen zeigen alle eine intensitätsstarke Bande und eine, gegenüber der ersten um 30 nm rotverschobene schwache Bande. Das relativ starre und planare Grundgerüst der Epindolidione lässt eine kleine Stokes-Verschiebung erwarten, was durch die Messungen bestätigt wurde. Die Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **27a-f,l** reichen von 340 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} , was einen geringen Energieverlust zwischen Absorption und Emission bedeutet. Die Emissionsbanden liegen zwischen 454 nm und 496 nm und erzeugen damit eine intensiv grüne Fluoreszenz.

Tab. 2: UV/VIS-Absorption, Emission und Stokes-Verschiebung der Verbindungen **27a-f, i, l** in DMSO.

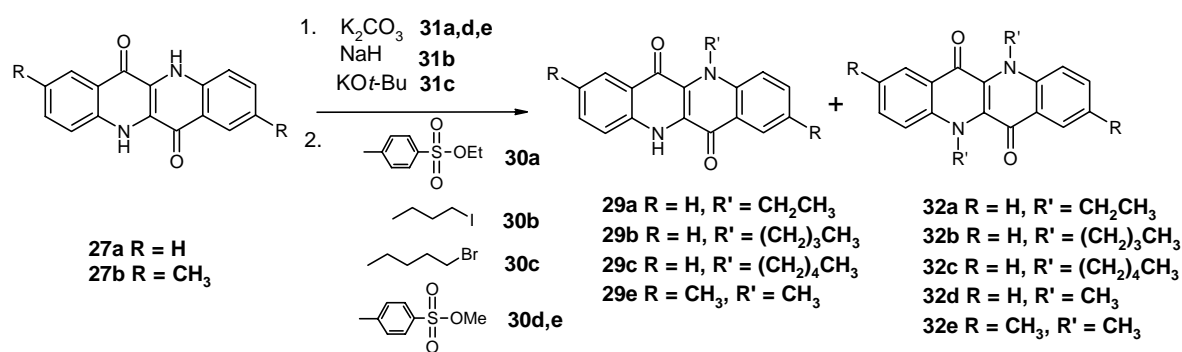
Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm]	FL [nm]	SS [cm^{-1}]	Farbe im Festkörper	
	27a	447	454	340	grünstichig gelb
	27b	455	463	380	gelb- orange
	27c	466	483	750	rot
	27d	456	464	370	orange
	27e	449	458	430	orange
	27f	463	472	410	orange
	27l	479	496	710	rot
	27i 28i	—	—	—	gelb

Die Farbnuancen der Festkörper reichen von gelb mit einem grünen Stich bis rot. Hier zeigen sich die Substituenteneinflüsse deutlicher als in Lösung. Ein starker Donorsubstituent bringt rote, schwächere Donoren und Akzeptoren orange Farbe. Am auffälligsten ist der Unterschied zwischen der 2,8-Bromverbindung und dem Isomergemisch der Bromderivate **27i**, **28i**, während das eine orange ist, ist das andere gelb.

1.4 Alkylepindolidione

1.4.1 *N*-Monoalkylepindolidione und *N,N'*-Dialkylepindolidione

Eine Anwendung der Epindolidione als potentielle Fluoreszenzfarbstoffe erfordert eine gute Löslichkeit der Verbindungen. Eine Möglichkeit dieses zu bewirken besteht darin, Alkylgruppen am Stickstoff einzuführen. Dadurch werden die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff der Carbonylgruppe unterbunden. Im allgemeinen führt ein längerer Alkylrest zu besserer Löslichkeit. Doch birgt die Einführung langer Alkylketten oft Probleme, wie schlechte Ausbeuten. Hier wurde eine Reihe von Monomethyl- bis Dipentylepindolidionen synthetisiert. Hierfür wurde Verbindung **27a,b** in einem polaren aprotischen Lösungsmittel wie DMSO oder *N*-Methylpyrrolidinon mit einer Base deprotoniert und mit dem Alkylierungsmittel umgesetzt.



Die Umsetzung von **27a** mit einem zweifachen Überschuss an Kalium-*t*-butylat und 1-Brompentan führte zum Monopentylderivat **29c** als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 38 %. Als Nebenprodukt konnte zu ungefähr 7 % das Dipentylepindolidion **32c** und das Edukt isoliert werden. Unter den Bedingungen für **29b**, achtfacher Überschuss an Natriumhydrid und 1-Iodbutan in *N*-Methylpyrrolidinon, konnte zu 16 % das Dibutylepindolidion **32b** und zu 19 % das Monoalkylierungsprodukt **29b** isoliert werden. Vergrößert man den Überschuss auf einen zehnfachen, wie für Verbindung **29a**, erhält man ungefähr die gleiche Produktverteilung wie für einen zweifachen Überschuss, das Monoethylepindolidion **29a** zu 36 %, das Diethylderivat **32a** zu 7 % und das Edukt. Die Verbindungen **29a** und **29c** wurden nochmals mit *p*-Toluolsulfonsäureethylester bzw. 1-Brompentan umgesetzt und **32a** zu 31 %, **32c** zu 32 % isoliert. Setzt man **27a** mit einem zwölffachen Überschuss an Kaliumcarbonat und *p*-Toluolsulfonsäuremethylester um, erhält man zu 52 % *N,N'*-Dimethylepindolidion **32d**. Verbindung **27b** kann unter diesen Bedingungen zu 47 % zu 2,8,*N,N'*-Tetramethylderivat **32e** und zu 23 % zu Monomethylverbindung **29e** umgesetzt werden. Die geringen Ausbeuten der Verbindungen **29a-c** und **32a-c** lassen einen erschwerten Angriff der relativ großen

Elektrophile vermuten, da der Stickstoff durch die benachbarte Carbonylgruppe und das *peri*-Wasserstoffatom sterisch schwer zugänglich ist. Nur das Methyl-Nucleophil scheint den sterischen Anforderungen gerecht zu werden, wie man an den Ausbeuten von **32d** und **32e** erkennen kann.

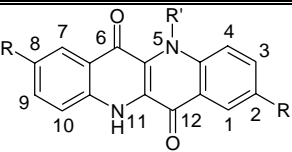
Die Produktgemische sind so gut löslich, dass sie säulenchromatisch getrennt und aus Chloroform umkristallisiert werden konnten.

1.4.1.1 ¹H-NMR-Spektren von **29b,c,e** und **32b,c,e**

Die Länge der Alkylketten der Verbindungen **29a-c** macht sich erwartungsgemäß auf die Verschiebung der Signale des Grundkörpers im ¹H-NMR-Spektrum nicht bemerkbar. Man findet einen doppelten Signalsatz, einen für den alkylierten Teil und einen für den N-H Teil, der anhand eines ¹H-COSY-Spektrums und unter Vergleich der Spektren der Dialkylepindolidione zugeordnet werden konnte (siehe Tab. 3 und Tab. 4).

Die Protonen der Positionen 1 und 7 sind stark tieffeldverschoben, bedingt durch den Elektronenzug der benachbarten Carbonylgruppe und der einhergehenden geringeren Abschirmung. Die Positionen 2 und 8 in *para*-Stellung zum Stickstoff profitieren am meisten von den Donoreigenschaften der Aminofunktion und erscheinen als Triplet bzw. als Doppelduplett mit einer ³J-Kopplung um 8 Hz und der anderen um 6 Hz, am weitesten hochfeldverschoben.

Tab. 3: ¹H-NMR-Daten des Grundkörpers der Verbindungen **29b,c,d**

								
Position [ppm (Hz)]								
Nr.	1	2	3	4	7	8	9, 10	11
R = H, R' = C₄H₉ 29b	8.45 (8.4)	7.32 (7.2)	7.69 (8.4)	7.55 (8.4)	8.57 (7.2)	7.38 (7.8)	7.77-7.83	9.77
R = H, R' = C₅H₁₁ 29c	8.46 (8.4)	7.33 (7.8)	7.70 (7.8)	7.51 (8.4)	8.57 (8.4)	7.38 (7.8)	7.77-7.83	9.63
R = CH₃, R' = CH₃ 29e	8.00		7.82 (8.7)	7.55 (8.7)	8.13		7.97 (9.0) 7.69 (9.3)	

Tab. 4: $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Grundkörpers der Verbindungen **32b,c,e**.

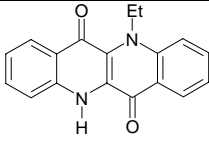
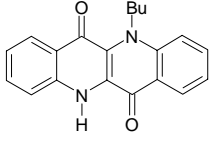
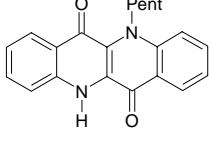
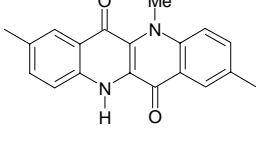
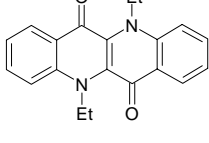
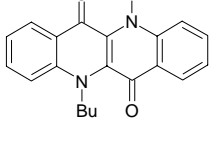
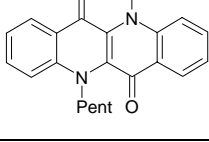
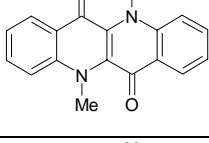
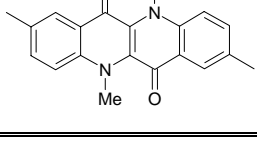
Nr.	1, 7	2, 8	3, 9	4, 10
R = H, R' = C₄H₉ 32b	8.43 (7.2)	7.32 (6.6)	7.73 (6.6)	7.70 (9.0)
R = H, R' = C₃H₁₁ 32c	8.43 (8.1)	7.32 (6.9)	7.73 (8.4, 6.6)	7.69 (9.0)
R = CH₃, R' = CH₃ 32e	8.18		7.77 (9.0)	7.54 (9.0)

Die Alkylgruppen am Stickstoff erhöhen durch ihren +I-Effekt den Elektronendruck und bewirken eine besser Abschirmung der Protonen am Ring, so dass sie gegenüber den Protonen des am Stickstoff nicht alkylierten Rings leicht hochfeldverschoben sind. Der Donorcharakter der 2,8-Methylgruppen der Verbindungen **29e** und **32e** macht sich in den Positionen 1 und 7 am meisten bemerkbar, sie bewirken gegenüber dem nicht substituierten Grundkörper eine Hochfeldverschiebung.

1.4.1.2 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von **29a-c, e** und **32a-e**

Die UV/VIS-Absorptionsspektren der am Stickstoff mono- und dialkylierten Verbindungen **29a-c,e** und **32a-e** teilen sich wie die des unalkylierten **27a** in drei Bereiche auf. Einen mit mehreren intensitätsschwachen Banden zwischen 470 nm und 400 nm, einen zweiten mit einer oder zwei Banden zwischen 360 nm und 310 nm und einen dritten mit einer intensitätsstarken Bande um 280 nm. Während sich das längstwellige Absorptionsmaximum der monoalkylierten Verbindungen **29a-c** einheitlich bei 457 nm (siehe Tab. 5) befindet und damit um 10 nm bathochrom gegenüber dem unalkylierten **27a** verschoben ist, liegt das längstwellige Absorptionsmaximum der Dialkylverbindungen **32a-d** bei 469 nm, was einer Rotverschiebung von 22 nm gegenüber **27a** entspricht. Den gleichen Trend kann man auch für die 2,8-Dimethylverbindung **27b** und ihre mono- bzw. dialkylierten Derivate **29e** und **32e** erkennen.

Tab. 5: UV/VIS-Absorption, Emission, Stokes-Verschiebung und Fluoreszenzquantenausbeute der Verbindungen **29a-c, e** und **32a-d** in Chloroform.

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ)	FL [nm]	FL (FK) [nm]	SS [cm ⁻¹]	Φ (%)
 29a	457 (18490)	464 493	512	330	82
 29b	457 (19770)	465 495	513	320	78
 29c	457	464 494	513	330	83
 29e	466 (17010)	478 507	—	540	69
 32a ^[30]	469 (13100)	482 509 (sh)	519	570	78
 32b	469 (13350)	487 512 (sh)	515	780	63
 32c	469	486 512 (sh)	518	740	68
 32d ^[29]	466 (13870)	485 512 (sh)	525	880	95
 32e ^[106]	476 (12920)	494 524 (sh)	533	495	89

Die Emissionsspektren der monoalkylierten Verbindungen **29a-c,e** zeichnen sich durch zwei Banden aus, eine kürzerwellige bei 464 nm (**29e** 478 nm) und eine zweite bei 494 nm (**29e** 507 nm). Diese zweite bathochrom verschobene Bande ist in den Fluoreszenzspektren der

Verbindungen **32a-e** nur noch als schwache Schulter bei 512 nm (**32e** 524 nm) zu erkennen. Das Auftreten einer zweiten Bande kann auf Aggregatbildung zurückzuführen sein. Untersuchungen von Absorptionsspektren an löslichen linearen *trans*-Chinacridonen, die am Stickstoff unalkyliert sind, ergaben, dass Chinacridone über Wasserstoffbrücken Aggregate bilden^[39]. Sind die Chinacridone aber am Stickstoff alkyliert, ist keine Aggregatbildung feststellbar^[40]. Um eine Aggregatbildung bei **29a-c,e** zu bestätigen, wurde von Verbindung **29a** Absorptions- und Emissionsspektren in Chloroform mit verschiedenen Konzentrationen von $c = 1.42 \cdot 10^{-5}$ mol/l bis $c = 3.55 \cdot 10^{-6}$ mol/l gemessen.

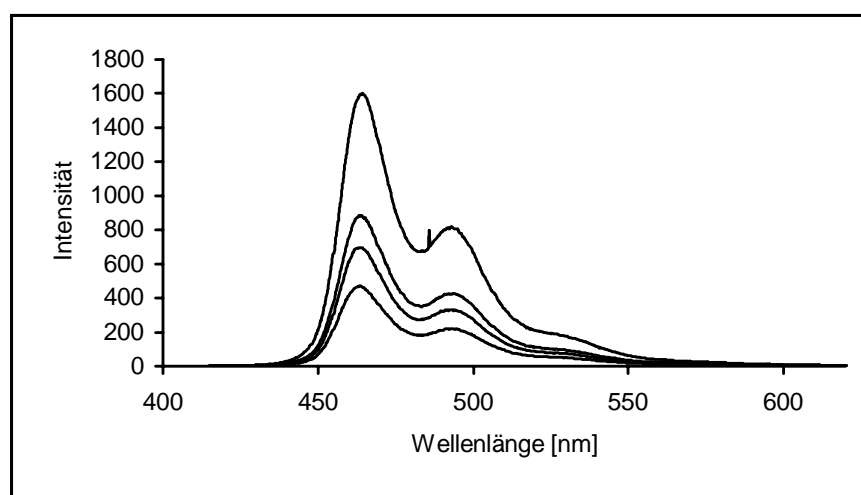


Abb. 4: Emissionsspektren von **29a** in Chloroform in den Konzentrationen $c = 1.42 \cdot 10^{-5}$, $c = 7.1 \cdot 10^{-6}$, $c = 5.68 \cdot 10^{-6}$ und $c = 3.55 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Die Messungen der Konzentrationsreihe der Verbindung **29a** (siehe Abb. 4) ergaben keine Veränderung im Absorptions- sowie im Emissionsverhalten, so dass Aggregatbildung durch intermolekulare Wasserstoffbrücken ausgeschlossen werden kann. Das Absorptionsspektrum einer Verbindung gibt die Übergänge vom elektronischen Grundzustand auf unterschiedliche Schwingungsniveaus des angeregten Zustands wieder, das Lumineszenzspektrum hingegen die Übergänge vom tiefsten angeregten Zustand auf verschiedene Schwingungsniveaus des Grundzustands. Nach dem Franck-Condon-Prinzip (siehe Einleitung) lassen sich die Übergänge als vertikale Linien darstellen und ihre Intensitätsverteilung über den Franck-Condon-Faktor beschreiben. Die Konsequenz daraus ist, dass sich Absorptions- und Emissionsspektren wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die Verbindungen **29a-c** und **29e** geben diese Regel gut wieder, wie man in Abb. 5 dem Absorptionsspektrum und dem Emissionsspektrum von **29a** erkennen kann.

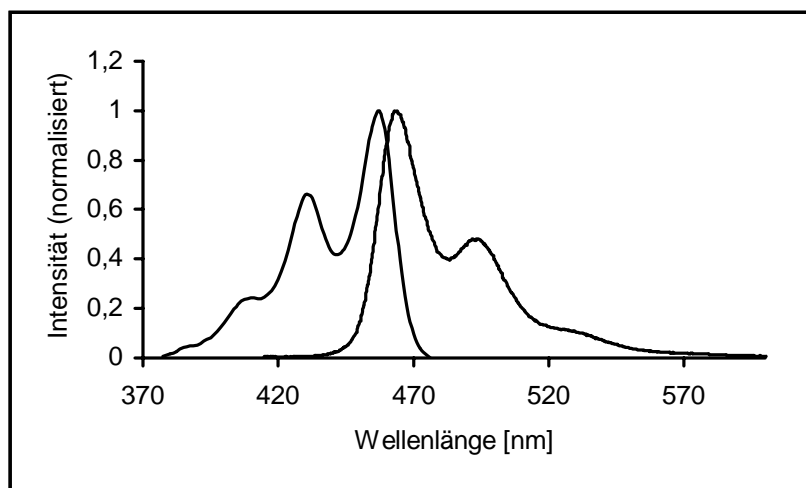


Abb. 5: Absorptionsspektrum (links) und Emissionsspektrum (rechts) von **29a** in Chloroform

Abweichungen von der Spiegelsymmetrie der Absorption und Emission sind auf inter- und intramolekulare Prozesse wie zum Beispiel Strukturänderungen im angeregten Zustand oder Lösungsmiteleinflüsse zurückzuführen. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **32a-e** weichen von der Bild und Spiegelbild Regel ab. Die Emissionsspektren weisen kaum noch die spiegelbildlichen Schwingungsstrukturen der Absorptionsspektren auf. Die Stokes-Verschiebungen der monoalkylierten Verbindungen sind wie die der unalkylierten Verbindungen **27a,b** sehr klein und liegen bei 330 cm^{-1} bzw. 540 cm^{-1} für **29e**. Durch die Einführung der zweiten Alkylgruppe in das Molekülsystem kann die Stokes-Verschiebung annähernd verdoppelt werden. Sie ist aber wie bei den monoalkylierten Verbindungen von der Länge der Alkylkette unabhängig. Nur Verbindung **32e** bildet eine Ausnahme, hier verringert sich die Stokes-Verschiebung. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der methylierten Verbindungen **32d** und **32e** liegen bei 89-95 % und sind damit erheblich höher als die der in Benzol gemessenen, unalkylierten Verbindung **27a**, die auf 64 %^[21] kommt. Auch die Fluoreszenzquantenausbeuten sind von der Länge des Alkylrests - mit Ausnahme der Methylgruppe - unabhängig, sinken aber durch Einführung des zweiten Alkylrests um 4-15 %. Die Festkörperfluoreszenzmaxima der Verbindungen **29a-c,e** und **32a-c** sind gegenüber den in Chloroform gemessenen Maxima um 30-40 nm bathochrom verschoben. Dies ist laut Stompör^[41] nicht auf Festkörperaggregate über Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Die Arbeiten von Stompör über Absorptions- und Elektroabsorptionsverhalten des Epindolidions im Festkörper ergaben, dass das Absorptionsverhalten nicht durch intermolekulare Wasserstoffbrücken des Epindolidions im Kristall beeinflusst wird und dem von linear anellierten Benzolringen wie Tetracen ähnlich ist. Sie führen dies darauf zurück, dass relativ starke intramolekulare Wasserstoffbrücken im Epindolidion (Abstand zwischen N-H \cdots O 280

pm) die intermolekularen Wasserstoffbrücken im Kristall schwächen. Die bathochrome Verschiebung der Emissionsbanden der Festkörper gegenüber den in Lösung gemessenen Spektren ist wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

1.4.1.3 *Fluoreszenz-Lichtleiter*

Das Prinzip eines Fluoreszenz-Lichtleiters^[42] beruht darauf, dass Fluoreszenzfarbstoffe in einem transparenten Medium mit großem Brechungsindex durch Bestrahlung mit Sonnenlicht oder einer anderen Lichtquelle angeregt werden. Das absorbierte Licht wird von den Farbstoffmolekülen emittiert und im Lichtleiter durch Totalreflexion entweder am Ende eines speziellen Polymerschlauches oder an den Seiten einer Kunststoffplatte konzentriert wieder abgegeben. Eine vielversprechende Anwendung der Fluoreszenz-Lichtleiter ist die Solarenergiegewinnung. Durch Fluoreszenz kann das Licht konzentriert werden und direkt durch photovoltaische Technik in Strom umgewandelt werden. Die Fluoreszenzfarbstoffe müssen dafür einige Voraussetzungen mit sich bringen.

- Die Farbstoffe müssen eine hohe Lebensdauer aufweisen, d. h. die photochemische Zersetzung soll gering sein.
- Die Stokes-Verschiebung soll groß sein, um die Reabsorption von Fluoreszenzphotonen durch den Farbstoff zu unterbinden und die dadurch bedingte Ausbeuteverluste gering zu halten.
- Die Fluoreszenzquantenausbeute des Farbstoff soll groß sein, da nur so hohe Licht-Ausbeuten erzielt werden können.
- Große spektrale Absorptionskoeffizienten der Fluorophore erhöhen den Absorptionsgrad der Farbstoffe, da die Absorption durch Konzentrationserhöhung wegen Aggregatbildung und Reabsorption nicht beliebig eingestellt werden kann.

Da die Verbindungen **29a-c,e** und **32a-e** mit Ausnahme einer sehr großen Stokes-Verschiebung den Bedingungen für Fluoreszenz-Lichtleiter entsprechen, wurden ausgesuchte Verbindungen (**29b**, **32b**, **32d** und **32e**) in Zusammenarbeit mit der Firma LUMATEC, München, auf photochemische Stabilität untersucht. Hierfür wurden die Farbstoffe in einem geeigneten Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, Silikonöl oder Tetraethylenglycol gelöst, in einen 1 m langen Kunststofflichtleiterschlauch gefüllt und mit einer UV-Lampe (362 nm) angeregt. Am Ende des Schlauchs wurde die Lichtstärke mit einem Luxmeter vermessen und die zeitliche Verringerung des Outputs aufgezeichnet. Wie in Abb. 6 ersichtlich nahm der Output der Verbindung **32d** in Dimethylsulfoxid innerhalb der ersten 20 Stunden nur um 11 % ab, verringerte sich aber nach 66 Stunden auf 54 % und war nach 4 Tagen nicht mehr

messbar. Dagegen verhielt sich der Farbstoff in Tetraethylenglycol wesentlich stabiler, er nahm zwar in den ersten 20 Stunden um 21 % in den nächsten 47 Stunden aber nur noch um 15 % ab.

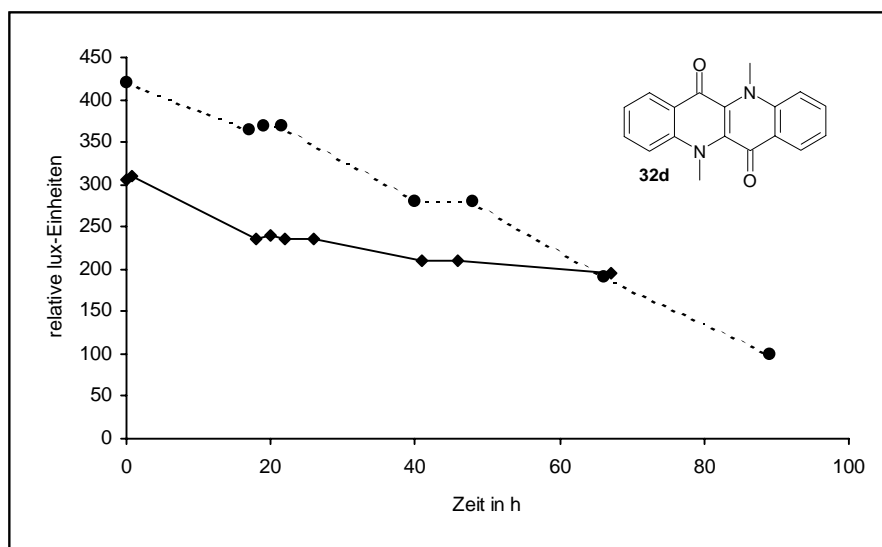


Abb. 6: Stabilitätsverhalten von **32d** in DMSO (gestrichelt) und in Tetraethylenglycol.

Die Langzeitmessung der Verbindung **32b** in Silikonöl zeigen gute Resultate, die Lichtintensität nimmt innerhalb der ersten 20 Stunden um 28 % ab und bleibt dann aber über 30 Stunden konstant. Der Lichtleiter leuchtet noch nach 31 Tagen. Der größere Output von **32d** gegenüber **32b** ist unter anderem auf die größere Quantenausbeute und die größere Stokes-Verschiebung von **32d** zurückzuführen, die in einer geringer Überlappung des Absorptions- und Emissionsspektrums begründet liegt und so eine kleinere Reabsorption und Ausbeuteverluste verursacht.

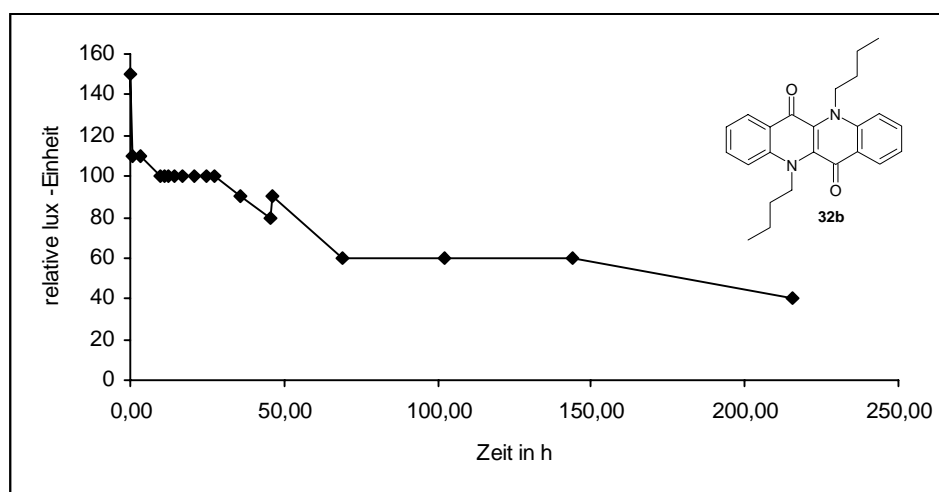


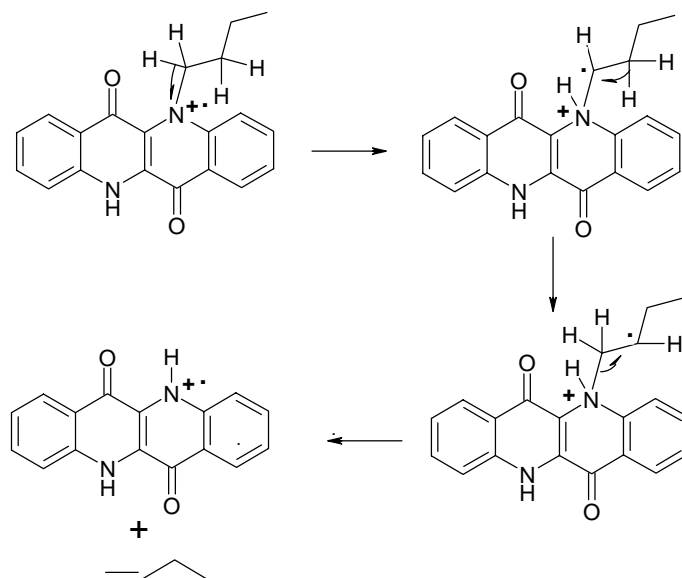
Abb. 7: Langzeitstabilitätsmessung von **32b** in Silikonöl.

Die Monobutylverbindung **29b** in Silikonöl ist nicht ganz so stabil wie **32b** und zersetzt sich nach 20 Tagen. Die Stabilitätsmessung für **32e** in Silikonöl ergaben, dass die Leuchtkraft erst nach 11 Tagen nachlässt. Im Vergleich mit einem käuflichen grün emittierenden Farbstoff, der in den ersten 66 Stunden um 20 % abnimmt und mit einer Lichtstärke von 440 Lux emittiert, erzielen die Epindolidione gute Ergebnisse.

1.4.1.4 Massenspektren

Die Verbindungen **29a-c** zerfallen in für Alkylketten typischen Mustern. **29c** fragmentiert unter Abspaltung eines Propyl-Radikals und eines Butyl-Radikals, **29b** unter Abspaltung eines Ethyl-Radikals und eines Propyl-Radikal und Verbindung **29a** unter Verlust eines Methyl-Radikals. Interessanterweise ist das Hauptfragment-Ion der Verbindungen **29b** und **29c** der Massenpeak mit $m/z = 262$, der um eine Massenzahl größer ist als der durch α -Spaltung entstandene Peak. Er kann durch zweifache Protonenverschiebung und anschließender Alkenabspaltung entstehen (siehe Schema 1).

Schema 1: Umlagerung und Fragmentierung der Verbindung **29b**

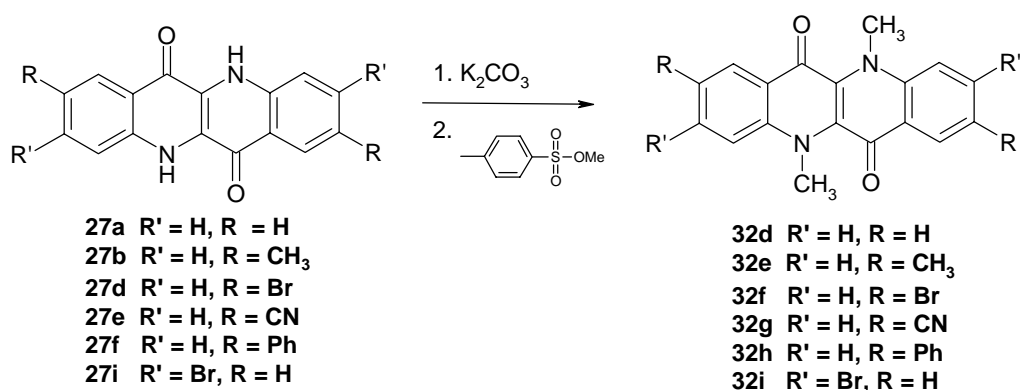


Dies wird durch die Tatsache bestätigt, dass in den Massenspektren der Verbindungen **29e** und **32d,e** der Massenpeak $m/z = 262$ fehlt. Den Molekülen **29e** und **32d,e** fehlt in β -Position zum Stickstoff ein H-Atom, das für den oben angeführten Mechanismus vorhanden sein muss. Bei ihnen ist der Molekül-Ionenpeak der Basispeak. Die Ethylverbindung **29a** hat als Hauptfragment-Ion $m/z = 275$, der durch Verlust eines Methyl-Radikals zustande kommt. Den Massenpeak $m/z = 262$ sieht man zu 78 %, was man sich durch die weniger stabile

Zwischenstufe erklären kann. Die Dialkylverbindungen fragmentieren indem sie einerseits ein Alkylradikal abspalten andererseits zur Monoalkylverbindung umlagern und darauf wie diese zerfallen und umlagern, so dass auch hier das Hauptfragment-Ion $m/z = 262$ ist.

1.4.2 *N,N'*-Dimethylepindolidione

Da sich die Alkylierung von **27a** mit längeren Alkylresten, wie in 1.4.1 beschrieben, als etwas problematisch erwies, die Methylierung aber brauchbare Ausbeuten und Löslichkeit lieferte, wurden die 2,8 substituierten Verbindungen nicht mit längeren Alkylgruppen versehen, sondern nur methyliert. Verbindung **27c** wurde nach Lechner^[29] in Dimethylsulfoxid mit Kalium-*t*-butylat auf 100 °C erhitzt und dann mit Jodmethan zu *N,N'*-Dimethyl-2,8-dimethoxyepindolidion (**32j**) mit 12 % Ausbeute umgesetzt. Setzt man aber den hochsiedenden *p*-Toluolsulfonsäuremethylester ein, konnten die Ausbeuten der Verbindungen **32d-h** auf bis zu 52 % erhöht werden.



Das Isomerengemisch aus **27i** und dem 3,7-Derivat **28i** wurde wie die 2,8-Epindolidione mit Kaliumcarbonat und *p*-Toluolsulfonsäuremethylester umgesetzt. Werden die methylierten Verbindungen aus Chloroform umkristallisiert erhält man die 3,9- und die 3,7-Verbindung im Verhältnis 60 % zu 40 %, wie man an einem ¹H-NMR-Spektrum erkennen kann. Kristallisiert man aber das Gemisch aus Dimethylsulfoxid um, bleibt das anscheinend besser lösliche 3,7-Dibrom-*N,N'*-dimethylepindolidion in Lösung und es kann das 3,9-Dibrom-*N,N'*-dimethylepindolidion (**32i**) isoliert werden.

1.4.3 Umsetzung der Bromverbindungen 32f und 32i

Über die Bromverbindungen 32f und 32i steht ein Weg offen das Grundsystem durch Aryl-Aryl-Kupplung zu erweitern und so seine Absorptions- und Emissionseigenschaften sowie die Stokes-Verschiebung zu variieren. Zur Einführung von Aromaten stellt die metallkatalysierte Kupplung eines Halogenaromaten mit einer metallorganischen Verbindung ein gängiges Verfahren dar^[43]. Zu den Bekanntesten gehören die Ullmann-Kupplung^[44], eine reduktive Dimerisierung von Aryliodiden mit Kupfer, sowie die Kumada-Kupplung^[45], eine Kreuzkupplung von Grignard-Verbindungen mit organischen Halogeniden unter Verwendung von Nickel- bzw. Palladiumkatalysatoren. Die Stille-Kupplung^[46] ist eine Synthese, in der Organozinn-Verbindungen unter Palladiumkatalyse zur Reaktion gebracht werden. Hier wurde die Suzuki-Kupplung^[47] als Verknüpfungsmethode gewählt.

1.4.3.1 Suzuki-Kupplung

Die Suzuki-Kupplung ist eine moderne Palladium katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktion, deren Vorteil gegenüber anderen Kupplungsreaktionen in der Toleranz gegenüber diversen funktionellen Gruppen liegt. Außerdem zeichnen sich ihre Edukte dadurch aus, dass sie ungiftig, leicht zugänglich und nicht luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind. Sie geht von Boronsäuren aus, die aus Halogenverbindungen unter Einsatz von Butyllithium oder Magnesium und einem Boronsäureester hergestellt werden^[48]. Diese werden wie in Abb. 8 dargestellt unter Beteiligung von zwei Äquivalenten Base mit Arylhalogeniden zur Reaktion gebracht^[49]. Zunächst wird das Arylhalogenid an Palladium oxidativ addiert. Der darauffolgende Schritt eines üblichen Katalysezyklus, die Transmetallierung, kann hier nicht klassisch ablaufen, da Organoborverbindungen gegenüber Organopalladium(II)halogeniden inert sind. Stattdessen findet ein metathetischer Ersatz statt, bei dem das Halogenid durch Hydroxid ersetzt wird. Das entstandene Organopalladium(II)hydroxid ist reaktiver als das Halogenid, da die Pd-O-Bindung polarer ist als die Pd-X-Bindung. Die nun folgende Transmetallierung wird noch zusätzlich dadurch erleichtert, dass der schwache nucleophile Charakter der Boronsäure mittels Quaternierung durch ein weiteres Äquivalent Base erhöht wird. Der abschließende Schritt, die reduktive Eliminierung, setzt das C-C-Kupplungsprodukt frei und führt den Katalysator in seine ursprüngliche Oxidationsstufe zurück.

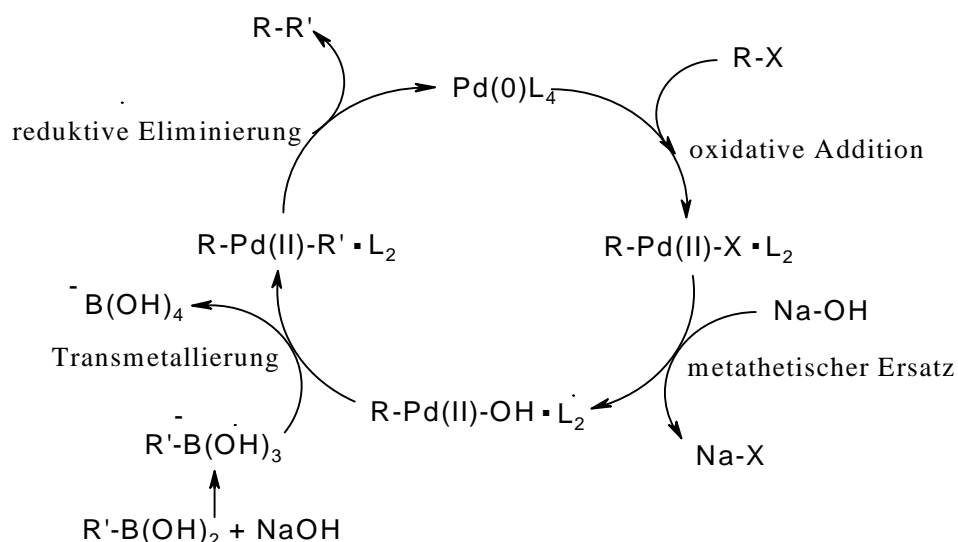
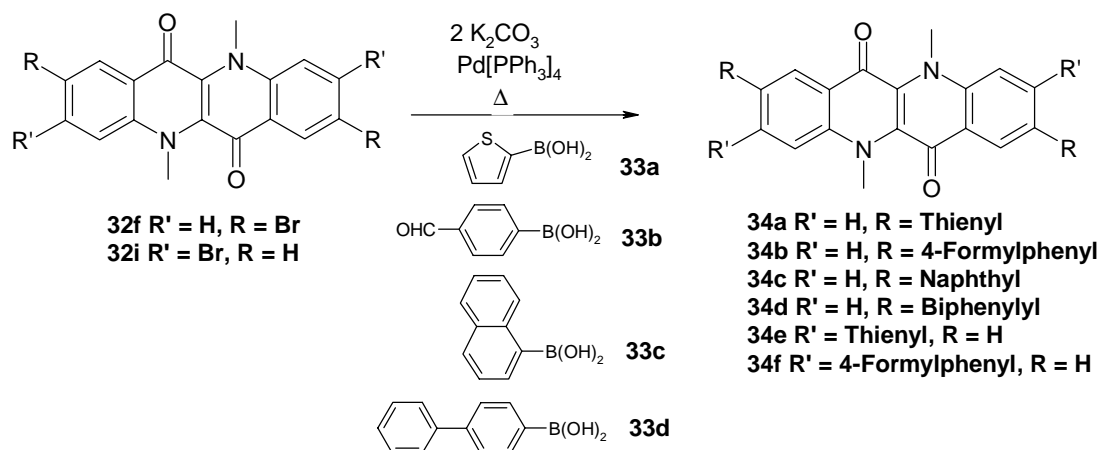


Abb. 8: Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung

Als Basen bieten sich Natrium- oder Kalium-Salze der Carbonate, Phosphate, Hydroxide oder Alkoholate an. Auch findet ein breites Spektrum an Lösungsmitteln Anwendung, wie Ethylenglycoldimethylether, Dioxan, Benzol, Tetrahydrofuran und Dimethylformamid.

Da die Verbindungen **32f** und **32i** trotz Methylierung immer noch relativ schwer löslich sind, wurden sie in Dimethylformamid, mit Kaliumcarbonat und Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) als Katalysator unter Suzuki-Bedingungen mit Boronsäuren umgesetzt.



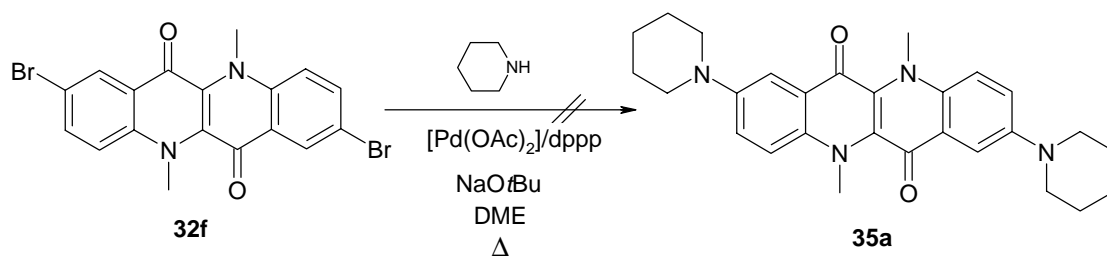
Die Verbindungen **34a-f** konnten zwar isoliert werden, konnten aber bis auf **34a** und **34e** nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden. Wegen ihrer relativ schlechten Löslichkeit konnten sie auch nicht säulenchromatisch gereinigt werden.

1.4.3.2 Versuch einer Palladium-katalysierten Aminierung

Nicht nur die C-C-Knüpfung zur Erweiterung des π -Systems ist für die Feinabstimmung der Fluoreszenzfarben von Bedeutung, sondern auch die Einführung verschiedener Donorsubstituenten, die zum Beispiel durch die C-N-Knüpfung erfolgen kann. Mit der Aminierung der Verbindungen **32f** und **32i** könnte man die fünfstufige Synthese^[28] zum Diaminoepindolidion umgehen und über ein Edukt zu einer Vielzahl an Amino-substituierten Epindolidionen gelangen.

Herkömmliche Reaktionswege, die eine Nitrierung, eine Reduktion oder eine Substitution erfordern werden häufig durch zusätzliche Schritte wie Einführung und Abspaltung von Schutzgruppen erschwert. Die Palladium-katalysierte Aminierung wirft solche Probleme nicht auf. Hauptarbeit auf diesem Forschungsgebiet leisteten die Arbeitsgruppen von Hartwig^[50] und von Buchwald^[51], die Arylhalogenide mit einer Kombination aus einem Amin und entweder einem Alkoxid oder einem Silylamid als Base bei Temperaturen von 80 bis 100 °C in Toluol umsetzten. Als Katalysatoren benützten sie $[\text{PdCl}_2\{\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\}_2]$ und $[\text{Pd}\{\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\}_2]$ oder $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (dba = *trans,trans*-Dibenzylidenaceton). Es zeigte sich, dass sekundäre Amine gut Ausbeuten liefern, während primäre Amine nur mit elektronenarmen Arylhalogeniden gute Ausbeuten ergeben. Durch geeignete Kombination von Base und Phosphanliganden^[52] des Katalysators können sowohl elektronenreiche wie elektronenarme, sterisch gehinderte oder sterisch nichtgehinderte Arylbromide oder -iodide sowie heteroaromatische Halogenide wie Pyridylbromide^[53] mit Aminen umgesetzt werden. Als Liganden werden zum Beispiel chelatisierende Phosphane^[54] wie Bis(diphenylphosphanyl)-ferrocen (dppf), 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (binap) oder Propan-1,3-diylbis(diphenylphosphan) (dppp) verwendet. Auch hier durchläuft der Katalysezyklus die drei Teilschritte der oxidativen Addition, Transmetallierung und reduktiven Eliminierung.

Verbindung **32f** wurde mit Piperidin als sekundärem Amin, dem Katalysatorsystem Palladium(II)acetat/dppp und Natrium-*t*-butylat als Base in Ethylenglycoldimethylether (DME) umgesetzt.

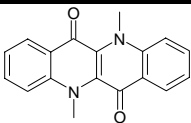
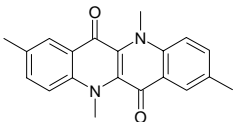
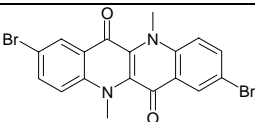
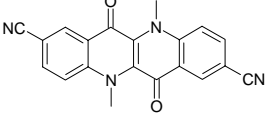
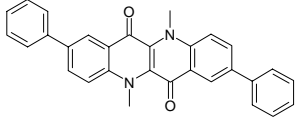
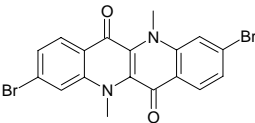
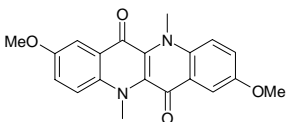
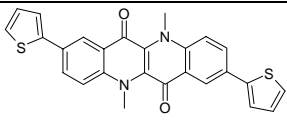
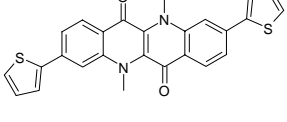


Verbindung **35a** konnte nicht isoliert werden. Im Massenspektrum finden sich die Peaks des Edukts und des durch reduktive Entbromierung entstandenen Grundkörpers. Auch das

Katalysatorsystem $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{binap}$ oder $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{PtBu}_3$ ^[55] und Kaliumphosphat oder Cäsiumcarbonat als Base führten zu keinem anderem Ergebnis.

1.4.3.3 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von 32d-i und 34a,e

Tab. 6: UV/VIS-Absorption, Emission und Stokes-Verschiebung von 32d-j und 34a,e in DMSO und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform.

Verbindung	UV/VIS λ_{max} [nm] (ϵ)	FL [nm]	SS [cm^{-1}]	Φ (%)
 32d	466 (12470)	486	880	95
 32e	474 (12970)	495	890	89
 32f	477	496	800	82
 32g	468 (9406)	487	830	—
 32h	483 (10500)	515	1280	81
 32i	466 (6220)	486	880	78
 32j	488 (10450)	517	1140	98
 34a	494 (12260)	528	1300	69
 34e	478 (8385)	499 528 (sh)	920	20

In Tab. 6 sind die längstwelligsten UV/VIS-Absorptionsmaxima, die Emissionsmaxima und die Stokes-Verschiebung der Verbindungen **32d-j** und **34a,e** in Dimethylsulfoxid und die Fluoreszenzquantenausbeuten in Chloroform wiedergegeben. Die Absorptionsmaxima der methylierten Verbindungen **32d-j** und **34a,e** sind einheitlich um 20 nm gegenüber denen der nicht methylierten Epindolidionen **27a-f** bathochrom verschoben. Mit steigendem Donorcharakter der Substituenten in Position 2 und 8 verstärkt sich die Rotverschiebung gegenüber dem Grundkörper **32d**. So ist das längstwellige Absorptionsmaximum von Verbindung **32e** nur um 8 nm, das von Verbindung **32j** aber schon um 22 nm gegenüber **32d** bathochrom verschoben. Wird das π -System von **32d** durch Phenylreste erweitert, verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum auf 483 nm wie bei **32h**, durch Substitution mit Thienylresten auf 494 nm wie bei **43a**. Dieser Unterschied von 11 nm lässt sich zum einen durch den Einfluss des elektronenreichen heteroaromatischen Restes zurückführen, zum anderen auf eine bessere Konjugation der beiden π -Systeme. Bei der phenylsubstituierten Verbindung **32h** behindern sich die *ortho*-Wasserstoffe der Phenylreste und des Grundsystems, so dass sich die Phenylreste aus der Ebene des Grundsystems herausdrehen und somit die Konjugation eingeschränkt ist. AM1-Rechnungen für den Gaszustand für Verbindung **32h** ergaben eine Verdrillung der Ebene des Phenylrings gegen die Ebene des Grundkörpers von 39.3° (siehe Abb. 9). Dagegen führen das Fehlen des einen *ortho*-Wasserstoffs und der günstigere Winkel des anderen Wasserstoffs bedingt durch die Fünfring-Geometrie des Thienylrestes in Verbindung **34a** zu keiner Behinderung der *ortho*-Wasserstoffe des Grundkörpers und des Thienylrestes und damit zu einer besseren Konjugation. Die AM1-Rechnung für **34a** ergaben eine Verdrillung vom Thienyrling gegenüber dem Grundkörper von 25.7° .

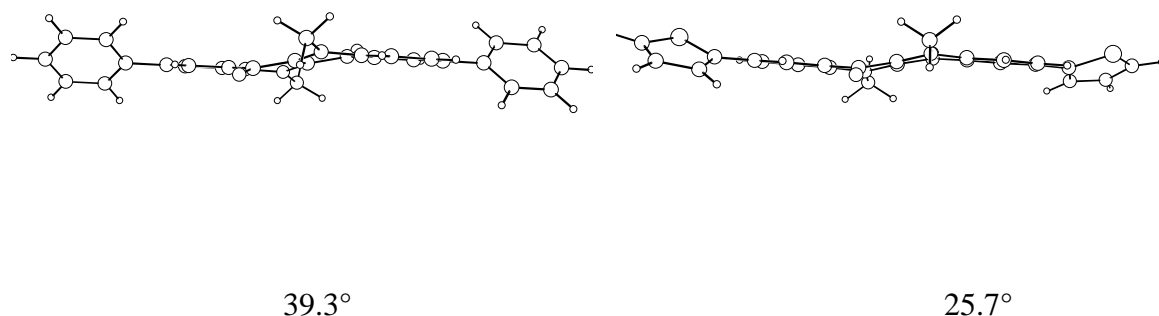


Abb. 9: AM1-Struktur von **32h** (links) und von **34a** (rechts) und Verdrillungswinkel des Grundkörpers mit den Substituenten

Vergleicht man die in 2,8-Stellung und die in 3,9-Stellung substituierten Epindolidione, erkennt man, dass die in 3,9-Stellung substituierten Verbindungen gegenüber den in 2,8-Stellung substituierten hypsochrom verschobene UV/VIS-Absorptionsspektren aufweisen, beide jedoch gegenüber dem unsubstituierten Epindolidion **32d** bathochrom verschoben sind. PPP-SCF-Berechnungen auf Basis von AM1-Daten der Verbindungen **32f,i** und **34a,e** bestätigen den Trend dieser Ergebnisse (siehe Tab. 7).

Tab. 7: Die nach PPP-SCF-Berechnungen erhaltenen längstwelligsten Absorptionsmaxima und die gemessenen Werte von **32d,f,i** und **34a,e**

	32d	32f	32i	34a	34e
λ_{\max} [nm] ber.	413	415	412	445	418
λ_{\max} [nm] gem.	466	477	466	495	478

Die berechneten Werte liegen zwar 50-60 nm unter den gemessenen Werten, spiegeln aber die Richtung der Verschiebungen gut wieder. Für die in 3,9-Stellung substituierten Verbindungen **32i** und **34e** ist zu 84 bzw. 86 % und für die in 2,8-Stellung substituierten Verbindungen **32f** und **34a** zu 85 bzw. 71 % der HOMO-LUMO-Übergang am längstwelligsten Übergang beteiligt. Betrachtet man die Orbitalkoeffizienten, die am HOMO-LUMO-Übergang mitwirken, erkennt man, dass die Orbitalkoeffizienten der Substituenten von **32i** und **34e** im HOMO verschwindend klein sind und sich im LUMO für **32i** um 49 % und für **34e** um 90-99 % vergrößern (siehe Abb. 10).

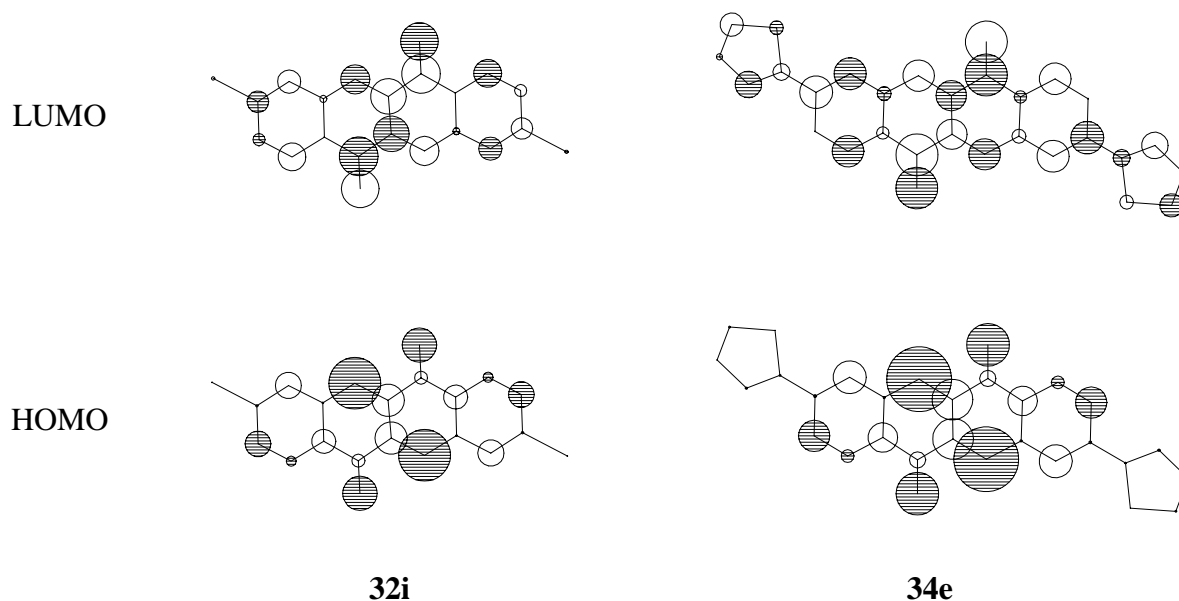


Abb. 10: Orbitalkoeffizienten von HOMO und LUMO von **32i** und **34e**

Dagegen verkleinern sich die Orbitalkoeffizienten der Substituenten von **32f** und **34a** um 79 % bzw. 48-68 % im LUMO gegen über dem HOMO (siehe Abb. 11).

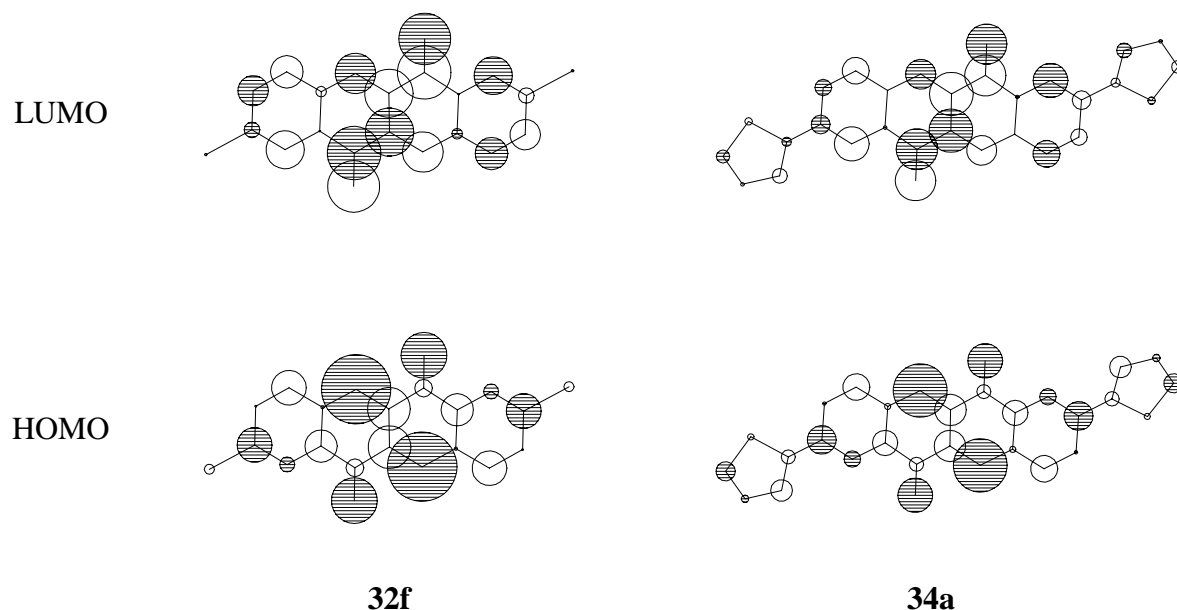


Abb. 11: Orbitalkoeffizienten von HOMO und LUMO von **32f** und **34a**

Die Fluoreszenzmaxima der Verbindungen **32d-j** und **34a,e** liegen in einem Bereich von 486-528 nm. Sowohl durch Donorsubstitution als auch durch Akzeptorsubstitution des Grundkörpers **32d** erfährt die Emissionsbande eine Rotverschiebung, die aber für die Donorsubstituenten viel ausgeprägter ist. Die Fluoreszenzmaxima der Verbindungen **32d-g,i** sind gegenüber den längstwelligsten Absorptionsbanden um 19 bis 21 nm bathochrom verschoben. Die Stokes-Verschiebungen ergeben sich somit zu 800 bis 890 cm^{-1} . Das entspricht mehr als einer Verdoppelung gegenüber den nicht methylierten Verbindungen **27a,b,d-f**. Die Methoxyverbindung **32j** und die Verbindungen **32h** und **34a,e** weisen noch größere Stokes-Verschiebungen von bis zu 1280 cm^{-1} auf. Die Fluoreszenzquantenausbeute für **32d** in Chloroform liegt bei 95 % und nimmt durch Einführung von Methoxygruppen (**32j**) auf 98 % zu. Für die Verbindungen **32e,f,h,i** liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen 78-89 %. Während sich die Fluoreszenzquantenausbeuten der 2,8- und 3,9-Dibromisomeren **32f** und **32i** nur um 4 % unterscheiden, hierbei findet man für die 3,9-Dibromverbindung **32i** die kleinere Ausbeute, sinkt sie bei den Thienyl-substituierten Isomeren **34a** und **34e** auf 69 % bzw. 20 %.

1.4.4 Light Emitting Diodes (LEDs)

Unter Elektrolumineszenz versteht man die Lichtemission eines Materials unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes^[56]. Diese Eigenschaft mancher Chromophore macht man sich in LEDs zunutze. Legt man eine ausreichend große Spannung an ein geeignetes halbleitendes Material, werden positive und negative Ladungen injiziert und unter dem Feldgradienten aufeinander zugetrieben bis sie unter Lichtemission rekombinieren.

Das erste anorganische Material mit Elektrolumineszenz-Eigenschaften (ZnS-Phosphor-Pulver) wurden von Destriau *et al.* im Jahr 1939 entdeckt^[57]. Anfang 1960 stellte General Electric^[58] kommerziell erhältliche rote LEDs auf Basis des anorganischen Halbleiters GaAsP her. Später wurden auch orange, gelbe, grüne und infrarot leuchtende Devices hergestellt, deren Emittermaterialien alles Halbleiter der Elemente der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems sind, wie AsS, GaP, AlGaAs, InGaP, GaAsP, GaAsInP und AlInGaP^[59]. Blaue LEDs waren schwer herzustellen, da die Energie der emittierenden Photonen und damit die Farbe der Dioden auf die Energielücke des Halbleiters in der aktiven Region der LED beschränkt ist und Halbleiter mit großen Energielücken selten sind. Doch konnten blaue LEDs auf Basis von SiC, ZnSe oder GaN entwickelt werden, die aber im Vergleich zu anderen LEDs geringere Effizienz zeigen. Elektrolumineszenz an organischen Kristallen wurde 1963 an Anthracen beobachtet^[60]. Aber erst in den späten 80er Jahren nahmen Tang und VanSlyke^[61] sowie Saito und Tsutsui *et al.*^[62] die Forschungen auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz organischer Verbindungen auf und entwickelten eine neue Generation von LEDs auf Basis von organischen Fluoreszenzfarbstoffen. Friend *et al.*^[63] veröffentlichte 1990 die Entwicklung von organischen LEDs (OLEDs) unter Verwendung von Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) **40**, einem stark fluoreszierenden Polymer, in einer Einschicht-LED. Der Aufbau einer Einschicht OLED ist in Abb. 12 dargestellt.

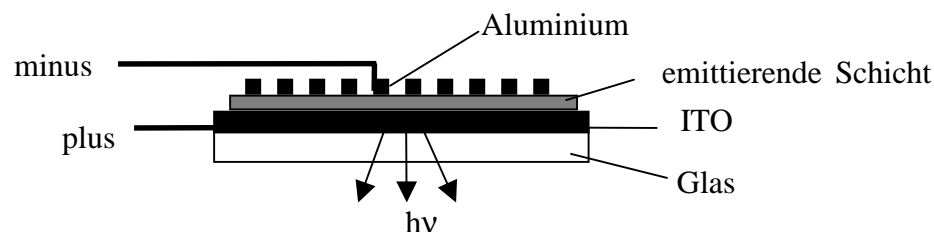
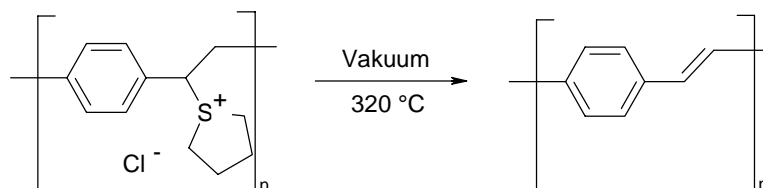


Abb. 12: Schematischer Aufbau einer OLED

Als Träger und Elektrode dient ein sogenanntes ITO-Glas. Darunter versteht man ein Glas, das auf einer Seite mit dem metallischen Leiter Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet ist. Da das ITO-Glas transparent ist, kann man auf dieser Seite der Diode Elektrolumineszenz beobachten. Auf dem ITO-Glas wird eine dünne Schicht von typischerweise 100 nm Dicke

des elektrolumineszenz-aktiven Materials aufgetragen. Bei löslichen Polymeren bedient man sich der Spin-Coating-Technik^[64], bei unlöslichen Polymeren wie dem unsubstituierten Poly(*p*-phenylen) (PPP) und PPV benutzt man lösliche Precursor-Polymere. So wird z. B. das Precursor-Polymer des PPV nach dem Auftragen durch Spin-Coating durch mehrstündiges Erhitzen auf 320 °C im Vakuum in das konjugierte Polymer überführt.

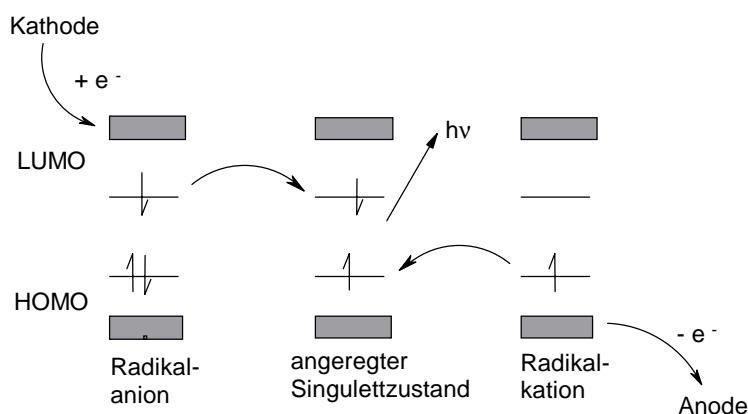
Schema 2: Herstellung von PPV aus einem Precursor-Polymer.



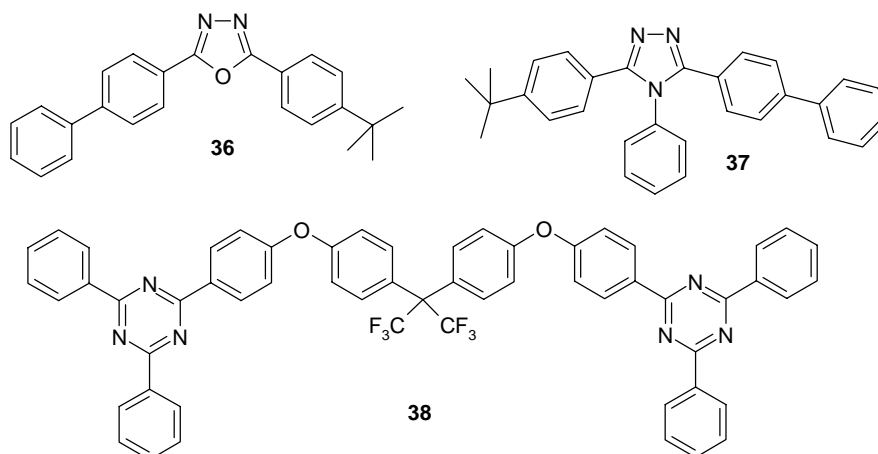
Auf die emittierende Schicht wird schließlich die zweite Elektrode aus unedlen Metallen wie Aluminium oder Calcium aufgedampft^[65]. Durch Anlegen einer Spannung, wobei ITO als positiver und die aufgedampfte Metallschicht als negativer Pol geschaltet wird, beginnt die OLED zu leuchten.

Den Mechanismus der Elektrolumineszenz stellt man sich ähnlich dem der Photolumineszenz vor. Bei der Photolumineszenz geht bei Bestrahlung eines Fluoreszenzfarbstoffs ein Elektron aus dem HOMO ins LUMO über, das unter Lichtemission in den Grundzustand zurückkehren kann. Bei der Elektrolumineszenz werden an der Kathode Elektronen in das LUMO des Emitters injiziert, wobei sich Radikalanionen bilden. An der Anode werden Löcher (positive Ladungsträger) in das HOMO injiziert, wobei sich Radikalkationen bilden. Die resultierenden Ladungen wandern unter dem Einfluß eines angelegten elektrischen Feldes von Molekül zu Molekül, bis sie aufeinander treffen und unter Bildung eines angeregten Singulett- oder Triplett-Zustands rekombinieren, wobei aus den Singulettzuständen heraus Licht emittiert werden kann (siehe Schema 3).

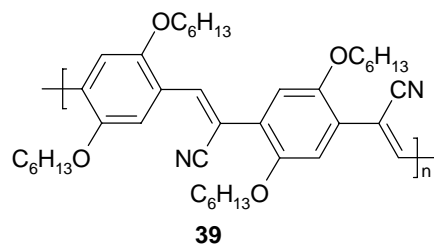
Schema 3: Mechanismus der Elektrolumineszenz



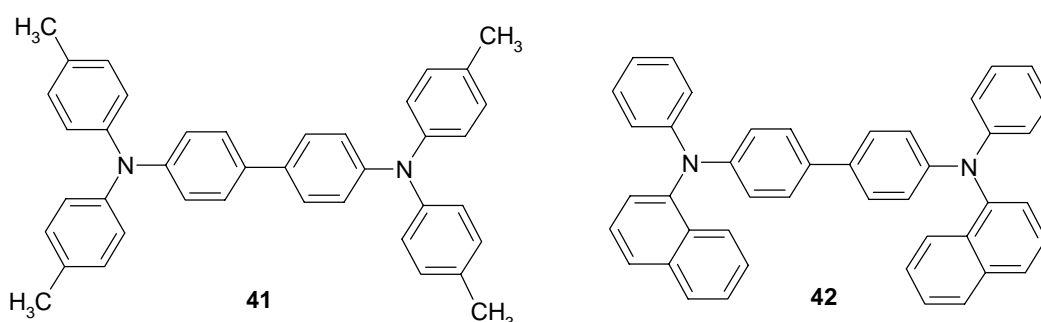
Aus diesem Schema wird ersichtlich, dass es nur zur Elektron- und Lochinjektion kommen kann, wenn die Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau des Kathodenmaterials und dem LUMO der emittierenden Substanz nicht zu groß ist. Das Gleiche gilt natürlich auch für die Energiedifferenz zwischen Fermi-Energie der Anode und HOMO des aktiven Materials. Es ist daher verständlich, dass man für die Löcherinjektion Materialien mit hoher Austrittsarbeit (ITO: ~ 4.7 eV) und für die Elektroneninjektion Metalle mit niedriger Austrittsarbeit (Aluminium oder Calcium) wählt. Calcium ist wegen seiner Reaktivität und vor allem wegen seiner Feuchtigkeitsempfindlichkeit nur bedingt als Elektrodenmaterial einsetzbar. Es muss gut gegen äußere Einflüsse isoliert sein. Darum werden oft weniger reaktive Metalle mit niedrigerer Austrittsarbeit wie Aluminium als Kompromiss verwendet. Außerdem muss der LED-Film leicht reduzierbar bzw. oxidierbar sein. Da aber die meisten organischen Materialien p-Typ-Halbleiter sind, wandern die Löcher im Chromophor schneller als die Elektronen. Dadurch findet die Rekombination nicht in der Mitte der Diode statt, sondern in der Nähe der Kathode, wo es durch eindiffundiertes Kathodenmaterial zur Lumineszenzlöschung kommt und damit zur geringeren Lebensdauer und Effizienz^[66] der OLED. Diesem Effekt kann durch eine zusätzliche Schicht zwischen aktivem Material und Kathode, die Elektronen gut leitet und Löcher blockiert, entgegen gewirkt werden. Typische Vertreter dieser ECHB (electron-conducting/hole-blocking) Materialien sind Oxidiazole. Sie sind elektronenarm und schlechte Löcherakzeptoren. Verbindung **36** (PBD) kann als Dispersion durch Spin-coating oder in zahlreichen Standardpolymeren wie Poly(methylmethacrylat) (PMMA) in Zweischicht-LEDs eingearbeitet werden und erhöht die interne Elektrolumineszenz-Effizienz (Zahl der pro injiziertem Elektron emittierten Photonen) von einer Einschicht-LED (ITO/PPV/Ca) von 0.1 % auf 0.8 % für eine Zweischicht-LED (ITO/PPV/PBD-PMMA/Ca)^[67]. Aber nicht nur Verbindungen auf Basis von Oxidiazolen wie PBD **36** sind für eine Anwendung als ECHB-Materialien synthetisiert worden, sondern auch Verbindungen auf Basis von Triazolen^[68] wie **37** und auf Basis von Trazinen wie **38**^[69].



Im Gegensatz zu den elektronenleitenden Materialien wurden für elektronenarme Chromophore und Polymere, wie CN-PPV **39**, lochleitende Verbindungen hergestellt.



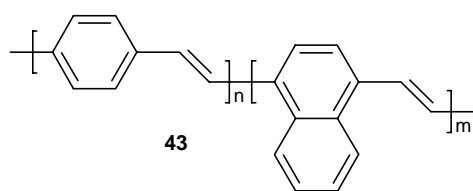
Zu ihnen zählen Triarylaminderivate wie TPD **41** und NPD **42**^[70].



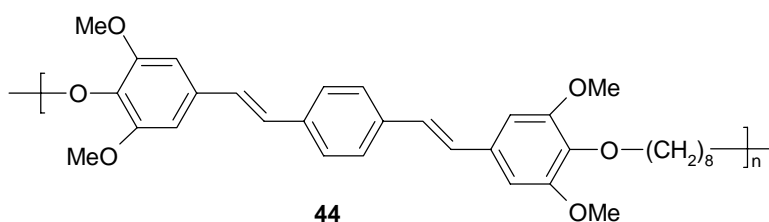
Da sowohl die Loch- als auch die Elektronenleiter bei höheren Temperaturen oftmals rekristallisierten und dies die LED-Effizienz herabsetzt, stellte man vom Oxidiazoltyp sowie vom Triarylamintyp Dendrimere^{[71], [72]} und Spiroverbindungen^{[73], [74]} her. Sie sollen das Kristallisieren verhindern. Des weiteren kann das Rekristallisieren dadurch unterbunden werden, dass man Polymere auf Basis von Oxidiazolen^[75] und Triarylaminen^[76] einsetzt oder die Monomere in Polymermatrizen einbettet.

Als Emitter-Materialien werden Polymere, Oligomere sowie Monomere verwendet. Das Forschungsgebiet der emittierenden Polymere ist in den letzten Jahren stark intensiviert worden. Dies liegt zum einen an der einfachen Zugänglichkeit der Polymere und zum andern an der Auftragungsmöglichkeit. Sie können einfach aus Lösung, entweder durch Spin-coating oder Rakeln, als dünne Filme auf große Flächen aufgebracht werden. Zu ihnen gehören das oben erwähnte gelb-grün emittierende PPV und PPV-Derivate, die durch geeignete Substituenten (z. B. Alkoxygruppen) so gut löslich sind, dass für die Herstellung der emittierenden Filme kein Umweg über Precursor-Polymere mehr erforderlich ist.

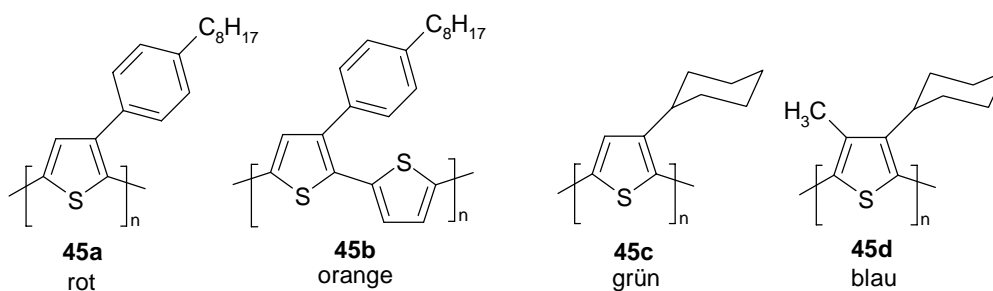
Die Veränderung der LED-Farbe wird durch Variation der elektronischen Bandstruktur bewirkt. Zum einen werden Copolymere eingesetzt wie zum Beispiel **43**, das neben PPV-Einheiten auch Segmente aus Poly-1,4-naphthylenvinyl (PPN) umfasst. Ist der PNV-Gehalt < 20 % emittiert es im Gelb-grünen, ist er aber > 40 % im roten Bereich^[77].



Zum anderen besteht die Möglichkeit durch Einführen von nicht-konjugierten Abschnitten in das Polymer, die Farbe zu verändern. Die Wellenlänge des emittierten Lichts hängt nämlich unter anderem von der Konjugationslänge des Chromophors ab. Ein Beispiel hierfür ist der blau emittierende Polyether **44** ^[78].

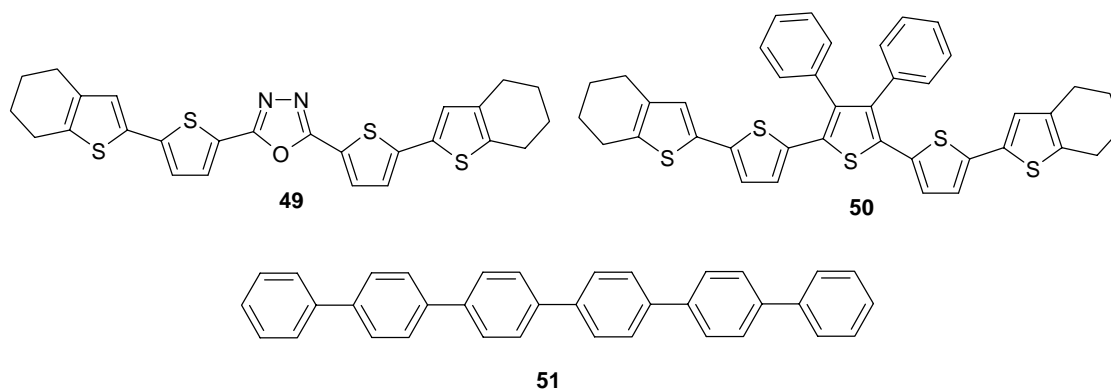


Aber auch der Einsatz von heteroaromatischen Polymeren insbesondere der von elektronenreichen Polythiophenen ^[79] ist vielversprechend. Die Wahl der Substituenten ermöglicht rot bzw. rot-orange wie auch grüne und blaue Elektrolumineszenz. Durch eine Variation des Substitutionsmusters und der Art der Substituenten lässt sich der Grad der Verdrillung und somit die Konjugationslänge in der Kette systematisch verändern. Eine zunehmende sterische Hinderung durch Seitengruppen verringert die Planarität des Hauptstrangs und vergrößert somit den HOMO-LUMO-Abstand. Dies spiegelt sich in einer zunehmenden Blauverschiebung der Elektrolumineszenzmaxima in der Reihe **45a-d** wieder.



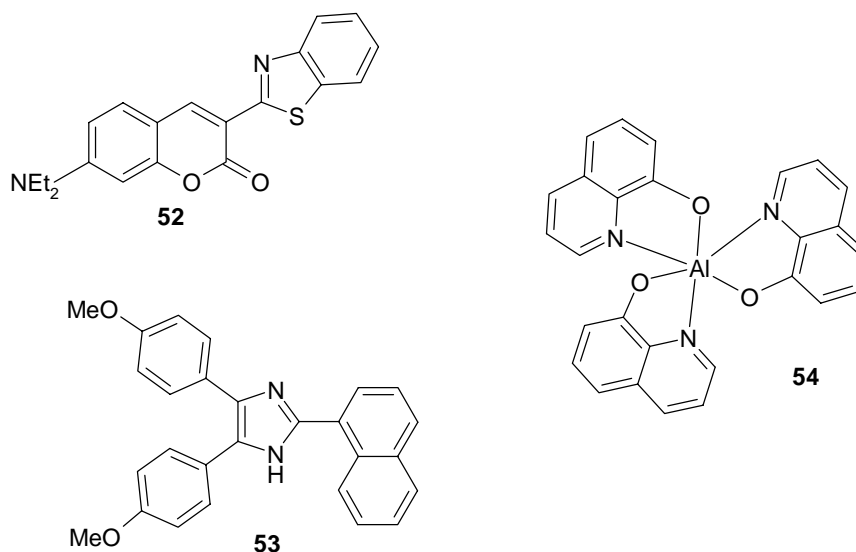
Mit einer Mischung der Polymere **45a-c** konnte eine LED konstruiert werden, bei der die Emission durch Einstellen der angelegten Spannung von Rot bis Grün variiert werden kann. Der Vorteil oligomerer Substanzen gegenüber hochmolekularen Materialien als Emitter-Schicht in LEDs liegt darin, dass sie oft besser löslich und damit besser verarbeitbar sind. Außerdem weisen sie keine Fehlverknüpfungen, Verzweigungen, Vernetzungen und Inhomogenitäten im Polymerisationsgrad auf. Früher wurden Oligomere nur als

Modellverbindungen für Polymere synthetisiert, um an ihnen strukturelle und elektronische Besonderheiten der korrespondierenden Polymere zu studieren^[80]. Heute finden sie gerade wegen ihrer definierten Kettenlänge und Struktur und ihrer Verarbeitbarkeit Verwendung. Zu den Vertretern gehören Oligo(*p*-phenylvinylene) (OPVs) mit Alkyl^[81]- oder Alkoxy-Substituenten^[82] so wie unterschiedlich verbrückte oder substituierte Olygothiophene^[83] wie **49** und **50** als auch blau emittierende Oligo(*p*-phenylene)^[84] wie **51**.



Leising et al. gelang es auf der Basis von **51**, monomeren Fluoreszenzfarbstoffen und Lichtfiltern eine effiziente Rot-Grün-Blau-OLED zu entwickeln. Sie benutzen das blaue Licht um einen grün emittierenden Farbstoff anzuregen, das grüne Licht regt wiederum einen rot fluoreszierenden Farbstoff an^[85].

Monomere oder niedermolekulare Verbindungen lassen sich auch durch Aufdampfen und Sublimation in definierter Schichtdicke und extrem hoher Reinheit auf das Trägermaterial aufbringen, was für die LED und Lebensdauer von Vorteil ist. Als Beispiel für monomere Emittier seien Cumarin^[86] **52**, Imidazol^[87] **53** und Alq₃^[88] **54** erwähnt, wobei sich Alq₃ besonders bewährt hat.



Durch Mehrschicht-LEDs mit geeigneten Loch- und Elektronenleitern kann die externe Quantenausbeute auf bis zu 7.1 % gesteigert werden^[89]. Eine weitere Möglichkeit die Effizienz und Lebensdauer von OLEDs zu steigern besteht darin gute elektrolumineszierende Materialien wie Alq₃ mit Fluoreszenzfarbstoffen z.B. Rubren^[90], Porphyrin^[91] oder Derivaten von Chinacridon^[92] zu dotieren.

Die Vorteile organischer LEDs liegen auf der Hand:

- Die organischen Materialien lassen sich besser verarbeiten durch z. B. Spin-Coating oder Aufdampfen. Dadurch lassen sich definiert dünne Filme in beliebiger Größe herstellen. Die Auftragsmethode senkt die Produktionskosten der LEDs.
- Durch Austausch des Trägermaterials Glas gegen Polymethylmethacrylat werden flexible Bauelemente möglich.
- OLEDs arbeiten bei niedriger Spannung und verbrauchen weniger Energie^[93].
- Die Feinabstimmung der Emissionsfarbe kann leicht durch Molekülmodifikation bewerkstelligt werden.
- Es können blaue LEDs mit größerer Effizienz hergestellt werden.

Die geeignete Kombination von Kathoden- und Anodenmaterial, Loch- und Elektronenleitern und Emittern, um Lebensdauer und Lichtstärke von OLEDs zu optimieren, wird Materialforscher noch längere Zeit beschäftigen. Doch rücken Anwendungen mehrfarbiger OLEDs für leichte, flache und flexible Bildschirme, die langfristig die großen energiefressenden Kathodenstrahlröhren ersetzen können, in greifbare Nähe.

1.4.4.1 Cyclovoltammetrische Messung von 32d und 32e

Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit und eine Ladungsträgerinjektion unter geringem Energieaufwand sind für Materialien in OLEDs wichtig. Die HOMO-/LUMO-Lagen des Materials sind dafür ausschlaggebend. Diese lassen sich über das Redoxverhalten ermitteln. Um z. B. Löcher leicht in das Material injizieren zu können, muss es sich bei geringem Potential oxidieren lassen. Analog benötigt man für eine optimale Elektroneninjektion ein möglichst niedriges Reduktionspotential. Diese Eigenschaften werden mittels Cyclovoltammetrie untersucht.

Die Cyclovoltammetrie^[94] ist eine wichtige analytische Methode zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften. Sie eignet sich zur Ermittlung thermodynamischer wie kinetischer Größen heterogener Elektronentransferreaktionen. Darüber hinaus können homogene chemische Folgereaktionen detektiert und ihre Kinetik untersucht werden. Bereits die Kurvenform ermöglicht Aussagen über wesentliche Eigenschaften des untersuchten

Redoxsystems. Cyclovoltammetrische Experimente werden in einer Meßzelle mit Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode, durchgeführt, die in eine Lösung von elektroaktiver Spezies und Leitelektrolyt eintauchen. Durch Anlegen einer sich zeitlich linear ändernden Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, die wieder auf ihren Ausgangswert zurückgeführt wird, erhält man ein Stromsignal (i). Dieser Strom wird als Funktion des Potentials (E) aufgezeichnet.

Das Aussehen des so erhaltenen Cyclovoltammogramms hängt dabei vom Geschehen an der Arbeitselektrode ab. Es wird zwischen reversiblen, quasireversiblen und irreversiblen Prozessen unterschieden. Ein reversibler Prozess ist dann gegeben, wenn der heterogene Ladungstransfer an der Arbeitselektrode sehr schnell und der Stromfluss durch diffusionskontrollierten Massentransport bestimmt ist. Die entstandene Zwischenstufe geht keine Folgereaktionen ein. Das Redoxpotential E kann dabei als Mittelwert zwischen Reduktionspeak E^K beim kathodischen Spitzenstrom und dem Oxidationspeak E^A beim anodischen Spitzenstrom berechnet werden. $E = \frac{1}{2} (E^A + E^K)$ Die Differenz zwischen E^A und E^K liegt für infinitesimal kleine Vorschubgeschwindigkeiten bei 59 mV. Ist die Differenz größer als 59 mV, handelt es sich um einen quasireversiblen Prozess. Der Strom wird dann sowohl durch den Massentransport zur Elektrode als auch durch den Ladungstransfer in die Elektrode bestimmt. Im heterogen irreversiblen Prozess ist der Ladungstransfer sehr langsam, so dass bei positivem Potential nur die anodische, bei negativem nur die kathodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit hat. Die Folge ist eine Halbwelle beim Hinsweep. Chemische Folge- und Nebenreaktionen führen dazu, dass der Redoxprozess homogen irreversibel wird.

Im Gegensatz zu anderen spektroskopischen Methoden gibt es für die Cyclovoltammetrie bisher keine allgemein standardisierten Messbedingungen. Ein Vergleich der Werte ist nur möglich, wenn sie unter gleichen Bedingungen erhalten wurden. Für die vorliegenden Messung wurde eine Platinscheibenelektrode als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode und eine Silber/Silberchlorid-Elektrode als Referenzelektrode verwendet. Alle Messungen wurden unter Argonatmosphäre in entgastem Acetonitril und mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz durchgeführt, wobei die Konzentration der zu messenden Substanz etwa 10^{-4} bis 10^{-3} mol/l betrug. Die Eichung erfolgte gegen Ferrocen ($E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.69$ V in Acetonitril^[95]) als Standard vor der Messung.

Das Cyclovoltammogramm von **32d** zeigt bei -1.17 V eine reversible Einelektronen-Übertragungswelle, die der Reduktion zum Radikalanion entspricht (siehe Abb. 14). Die Reversibilität wurde dadurch bestimmt, dass das Redoxpotential bei verschiedenen

Vorschubgeschwindigkeiten gemessen wurde. Das anodische und kathodische Potential wurde als Funktion der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen und gegen die Vorschubgeschwindigkeit 0 mV/s extrapoliert. Ist der Abstand des anodischen und kathodischen Potential dann annähernd 59 mV spricht man von einem reversiblen Einelektronenübergang. Für Verbindung **32d** ergibt sich danach eine Differenz von 69.9 mV, was einem reversiblen Einelektronenprozess entspricht (siehe Abb. 13).

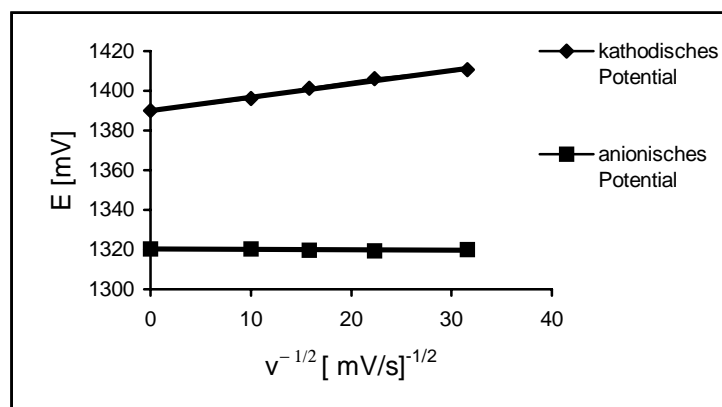


Abb. 13: Anodisches und kathodisches Potential von **32d** als Funktion der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit

Dem reversiblen Redoxschritt folgt ein quasireversibler Reduktionsschritt zum Dianion bei einem Potential von -1.63 V. Die Oxidation zum Radikalkation verläuft reversibel bei einem Potential von 1.37 V. Ihr schließt sich eine irreversible Oxidation bei 2.02 V zum Dikation an.

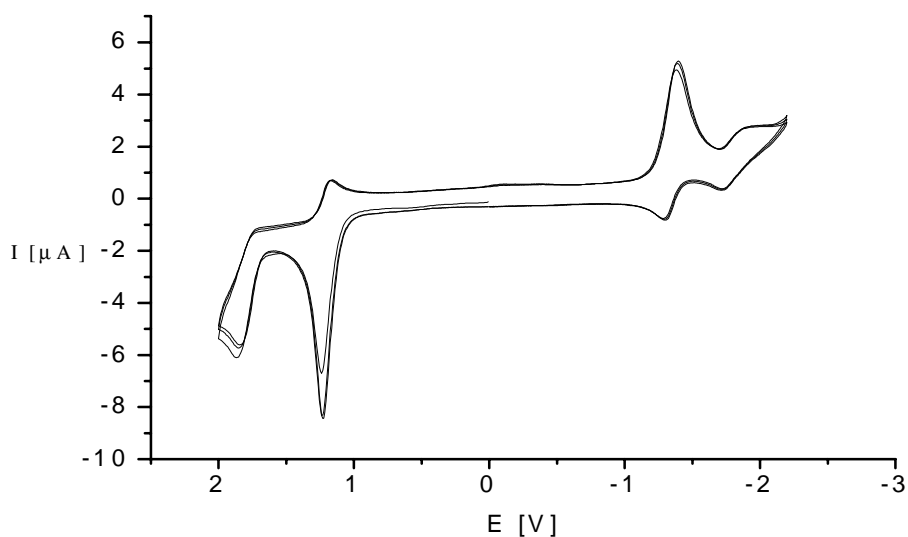


Abb. 14: Cyclovoltammogramm von **32d** in Acetonitril, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s

Verbindung **32e** ($E_1^{\text{Red}} = -1.22$ V, $E_2^{\text{Red}} = -1.72$ V (quasireversibel)) lässt sich um 0.05 V schwerer zum Radikalanion und um 0.09 V zum Dianion reduzieren als **32d**. Dagegen lässt sich **32e** ($E_1^{\text{Ox}} = 1.29$, $E_2^{\text{Ox}} = 1.96$ V (irreversibel)) um 0.08 V leichter zum Radikalkation oxidieren als **32d**.

Die Redoxpotentiale liefern Information über die HOMO- und LUMO-Niveaus des Materials. Diese wiederum entsprechen den energetischen Lagen von Valenz- und Leitungsbändern in LEDs. Bei Kenntnis der Austrittsarbeit des jeweiligen Elektrodenmaterials lässt sich die Energiebarriere für die Ladungsträgerinjektion berechnen. Diese soll möglichst klein sein. So kann beurteilt werden, ob die Substanzen als Loch- und/oder Elektronenleiter geeignet sind. Hierfür müssen die aus elektrochemischen Messungen erhaltenen Potentiale in die Energieskala in Bezug auf das Vakuumniveau, welche in eV angegeben wird, umgerechnet werden, damit sie mit den Austrittsarbeiten von Metallen verglichen werden können. Die Redoxpotentiale, die sich auf eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode beziehen, können mit dem Umrechnungsfaktor von 0 V (Ag/AgCl) $\equiv 4.8 \pm 0.1$ eV berechnet werden^[96].

Tab. 8: Redoxpotentiale der Verbindungen **32d** und **32e**, HOMO/LUMO-Energie, Energiebarriere für Löcher χ_L auf ITO und Energiebarriere für Elektronen χ_E auf Aluminium bezogen (qr = quasireversibel, ir = irreversibel)

	E_1^{Red} [V]	E_2^{Red} [V]	E_1^{Ox} [V]	E_2^{Ox} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	χ_L [eV]	χ_E [eV]
32d	-1.17	-1.63(qr)	1.37	2.02(ir)	6.17 \pm 0.1	3.63 \pm 0.1	1.5	0.7
32e	-1.22	-1.72(qr)	1.29	1.96(ir)	6.09 \pm 0.1	3.58 \pm 0.1	1.4	0.7

Die Energie des HOMOs berechnet sich für **32d** zu 6.17 \pm 0.1 eV und für **32e** zu 6.09 \pm 0.1 eV. Im Vergleich mit herkömmlichen Lochleitern ergibt sich in Bezug auf ITO eine relativ große Energiebarriere für Löcher von 1.5 bzw. 1.4 eV. Dagegen ergeben sich aus den LUMO-Energien (**32d** 3.63 \pm 0.1 eV und **32e** 3.58 \pm 0.1 eV) und der Austrittsarbeit für Aluminium kleine Energiebarrieren von 0.7 eV (siehe Abb. 15 ein Energiediagramm für **32d**). Das Arbeiten mit einer feuchtigkeitsempfindlichen Calcium-Kathode ist so nicht mehr nötig.

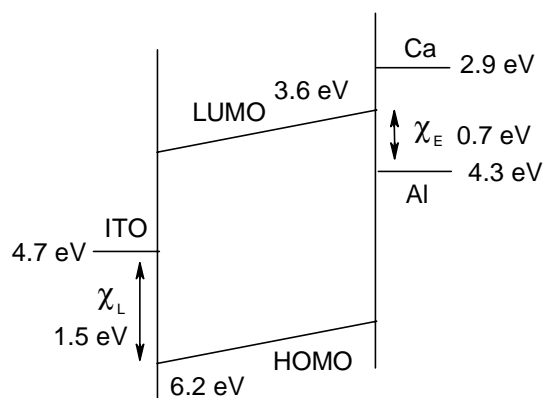


Abb. 15: Energiediagramm für **32d**, χ_L : Energiebarriere für Löcher, χ_E : Energiebarriere für Elektronen

Die Substanzen eignen sich als elektronenleitende Emitter.

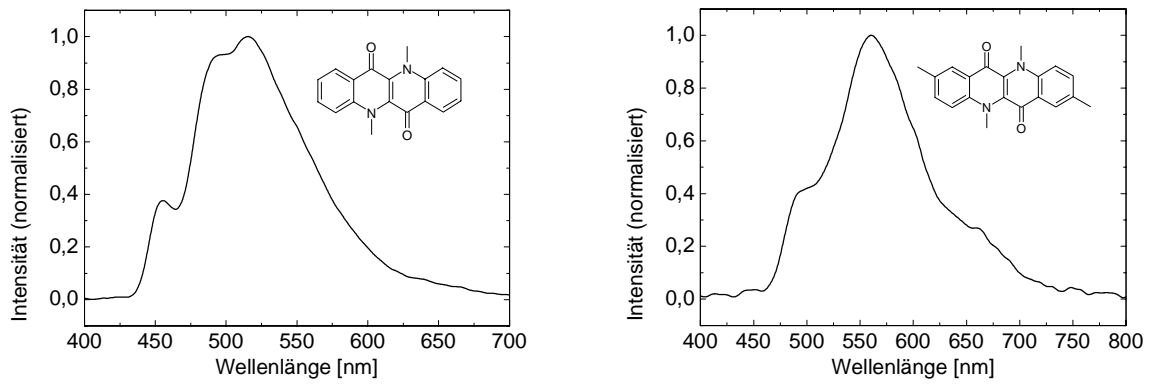
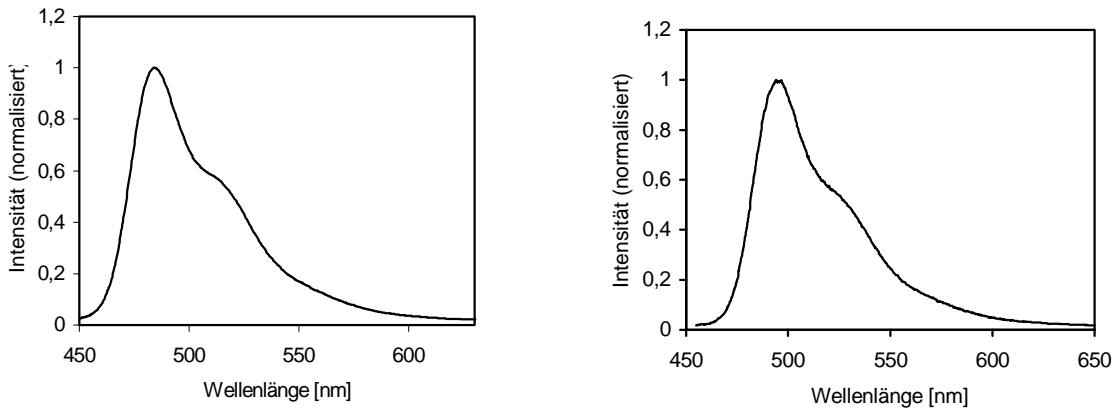
1.4.4.2 LED von **32d** und **32e**

Im Arbeitskreis von K. Meerholz (Physikalisch-Chemisches Institut der LMU München) wurden mit den Verbindungen **32d** und **32e** Zweischicht-LED gebaut und vermessen (Strom-Spannungs-Kennlinien sind noch in Arbeit).

Die LED wurde folgendermaßen aufgebaut:

- ITO als Anode
- ein vom Arbeitskreis Meerholz entwickelter vernetzter Lochleiter auf TPD Basis^[97]
- eine Elektronenleiter-Emitter-Schicht mit Poly(α -methylstyrol) als Matrix, die mit PBD und dem Emitter (**32d** oder **32e**) dotiert ist (Gewichtsverhältnisse 49:50:1)
- Aluminium als Anode

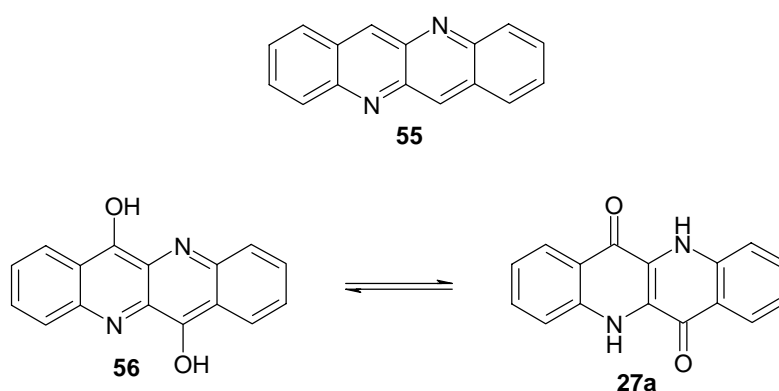
Die LEDs der beiden Verbindungen **32d** und **32e** leuchten intensiv grün. Die Elektrolumineszenzspektren sind in Abb. 16 und die Fluoreszenzspektren in Chloroform in Abb. 17 dargestellt. Die Elektrolumineszenzmaxima der Verbindung **32d** und **32e** liegen bei 516 nm bzw. 562 nm und sind somit gegenüber den Fluoreszenzmaxima in Chloroform um 30 nm bzw. 67 nm bathochrom verschoben. Zusätzlich treten im Elektrolumineszenzspektrum für **32d** eine Schulter bei 494 nm und eine Bande bei 455 nm, für **32e** eine Schulter bei 493 nm auf.

Abb. 16 : Elektrolumineszenzspektren von Verbindung **32d** (links) und **32e** (rechts)Abb. 17: Fluoreszenzspektren von Verbindung **32d** (links) und **32e** (rechts) in Chloroform

2 Epindoline

2.1 Literatur- und Syntheseübersicht

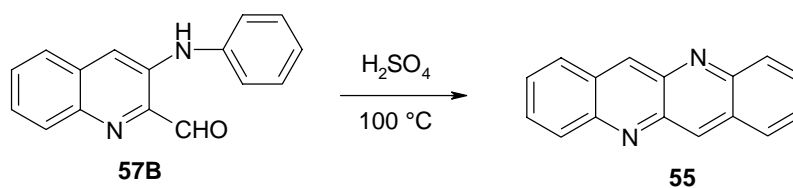
In konsequenter Weise nannten D. Ainley und R. Robinson^[19] in ihrem Artikel über die Synthese von Epindolidion (siehe Kapitel 1) den Grundkörper Epindolin **55** und sein Dihydroxyderivat Epindolidion. Erst Untersuchungen von E. Jaffe und H. Matrick^[27] zeigten, dass das Gleichgewicht zwischen der Hydroxyform **56** und der Ketoform **27a** auf der Seite von **27a** liegt. So wurde der Name Epindolin erstmals 1934 erwähnt, ohne dass die Verbindung synthetisiert wurde.



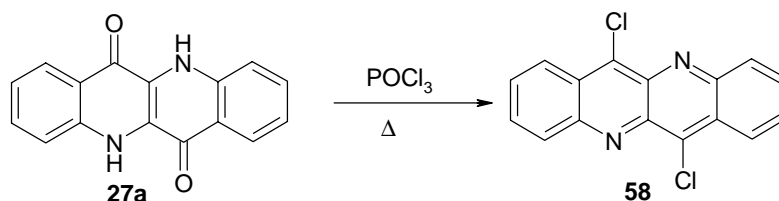
Später tauchte für Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin **55** auch noch der Namen Chinolino-chinolin in der Literatur auf. Erst im Jahr 1958 synthetisierte R. Anet^[98] bei der Strukturaufklärung von Calycanin **57A**, ein Produkt des dehydrierten Alkaloids Calycanthin **57**, als Strukturisomeres zu **57A** den Grundkörper **55**.



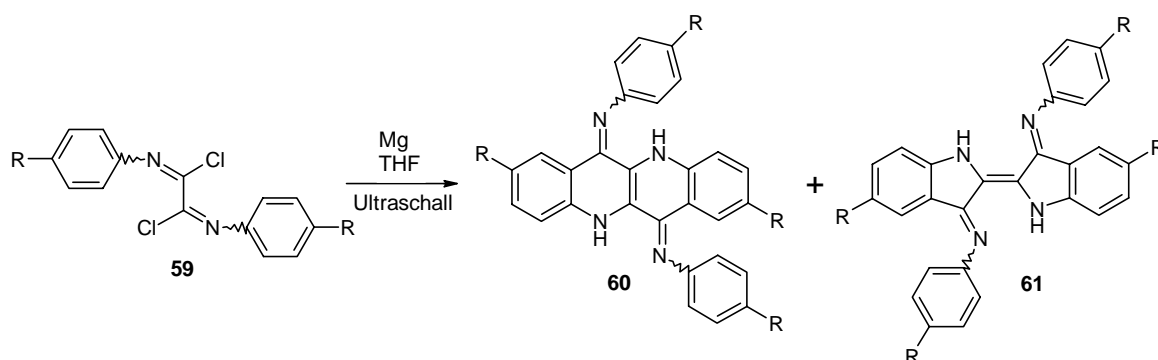
Er wählte als Edukt 3-Phenylaminochinolin-2-aldehyd **57B**, den er in Schwefelsäure cyclisierte.



G. Lechner^[29] stellte Mitte der 80er Jahre durch Chlorierung des Epindolidions **27a** mit Phosphoroxchlorid die Chlorverbindung **58** her.



Ende der 90er Jahre konnte M. Wenzel^[99] auf der Suche nach dimeren Isocyaniden bei Versuchen Bis-imidoylchloride **59** zu reduzieren, zufällig sowohl Epindoline des Typs **60** als auch Indigodianile **61** isolieren.



Weitere Anstrengungen Epindoline zu synthetisieren oder näher zu charakterisieren, wurden bis jetzt nicht unternommen. Es stellt sich also die Aufgabe diese Substanzklasse weiter zu charakterisieren und insbesondere ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften zu untersuchen.

2.2 Synthesestrategie

Ziel der Synthesepanung ist es, durch möglichst einfache Reaktionsführung eine breite Varianz an Verbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaften herzustellen. Um Substituenteneinflüsse auf das Absorptionsverhalten des Grundkörpers **55** besser abschätzen zu können, wurde eine PPP-SCF-Rechnung auf Basis von AM1-Daten durchgeführt. Beim Betrachten der Molekülorbitale des HOMO-LUMO-Übergangs, der zu 95 % am längstwelligsten Übergang beteiligt ist, erkennt man, dass sich die Orbitalkoeffizienten in 6,12-Stellung am meisten verändern. Führt man nun an diesen Positionen verschiedene Substituenten ein, kann man mit großen Effekten rechnen.

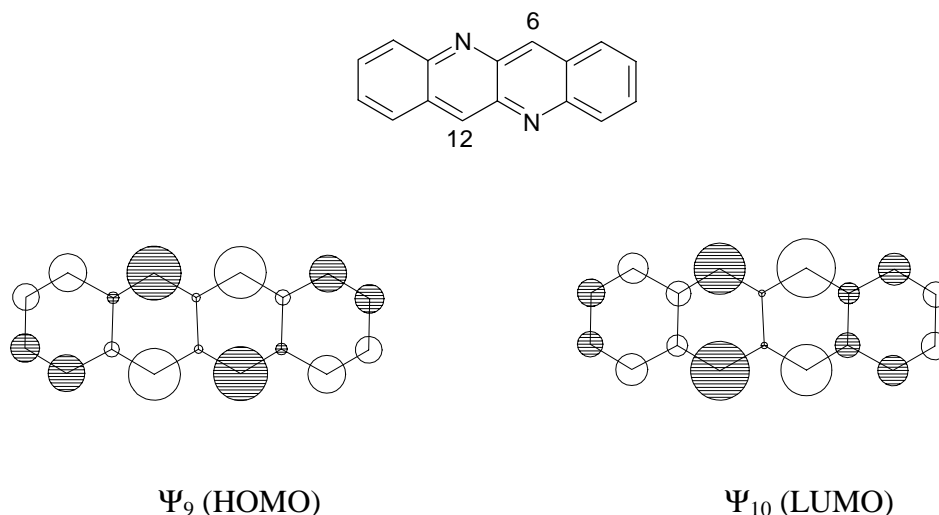


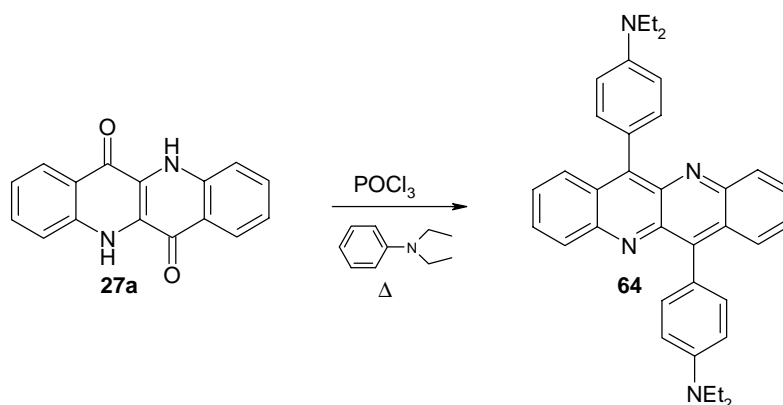
Abb. 18: HOMO und LUMO mit Orbitalkoeffizienten von **55**.

Das von G. Lechner synthetisierte Chlorepindolin scheint so die ideale Einstiegsverbindung zu sein. Durch nucleophile Substitution kann eine Vielzahl an Epindolinderivaten zugänglich gemacht werden.

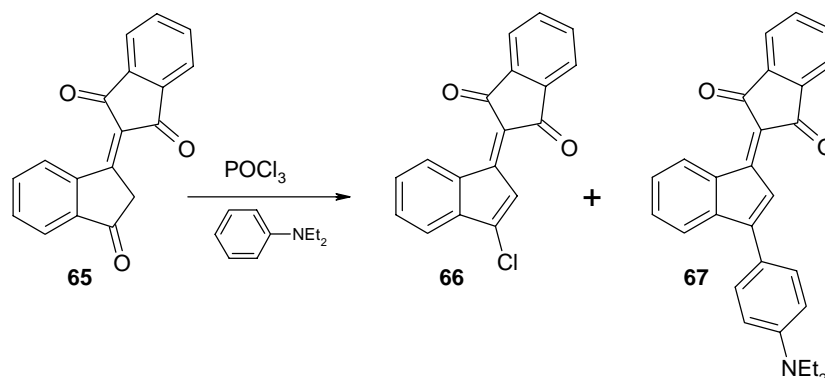
2.3 Synthese

2.3.1 6,12-Dichlorepindolin

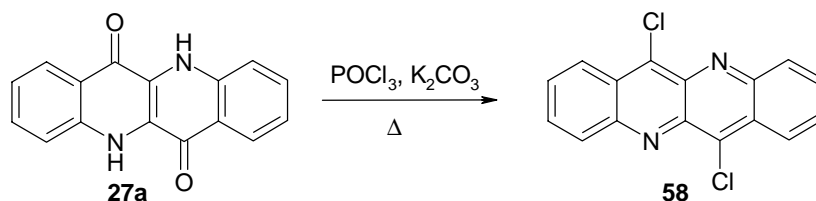
Unter den von G. Lechner aufgeführten Reaktionsbedingungen konnte das Produkt **58** nicht isoliert werden. Er erhitzte **27a** in Phosphoroxychlorid 6 Stunden unter Rückfluss, destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab und versetzte den roten Rückstand mit Eiswasser und wässrigem Ammoniak. Gemische aus $\text{POCl}_3/\text{PCl}_5$, längere Reaktionszeiten oder die Verwendung von Thionylchlorid brachten keinen Erfolg. Erst Reaktionsbedingungen (ein Gemisch aus Phosphoroxychlorid und Diethylanilin) unter denen Diketopyrrolopyrrole^[100] chloriert wurden, ergaben ein überraschend gutes Ergebnis.



Auch M. Poppe^[101] berichtet, dass bei der Chlorierung von Bindon **65** mit Phosphoroxychlorid und Diethylanilin neben dem Chlorprodukt **66** auch zu 2 % Verbindung **67** entsteht.



Verbindung **64** kann durch nucleophile Substitution der möglicherweise am Stickstoff durch Phosphoroxychlorid aktivierten Chlorverbindung **58** mit *N,N*-Diethylanilin entstehen. Bildet sich **58** als Zwischenprodukt, stellt sich die Frage, was die Entstehung begünstigt hat. Eine Überlegung war, dass die basischen Eigenschaften des *N,N*-Diethylanilin die Ursache sein könnte. Durch den Einsatz von Base kann nach dem Additions-Schritt des Phosphoroxychlorid an die Carbonylgruppe und dem nucleophilen Angriff des Chlorids, die N-H-Gruppen deprotoniert werden. Dies erleichtert den Austritt des Dichlorophosphats und setzt dabei die Chlorverbindung frei. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Base das Dichlorophosphat abfängt. Oder beide Prozesse laufen gleichzeitig ab. Die Umsetzung von **27a** mit Phosphoroxychlorid und Hünig-Basis führt zum Zielmolekül **58**. Auch der Einsatz von Kaliumcarbonat als Base erzielt gute Resultate.

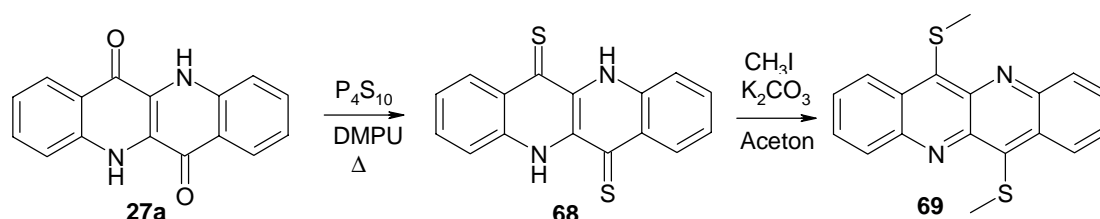


Ebenso kann unter Verwendung von Phosphoroxybromid und Kaliumcarbonat das Dibromepindolin durch ein Massenspektrum charakterisiert aber nicht isoliert werden. Zur Herstellung der Diiodverbindung wurde die Umsetzung von **58** mit Natriumiodid in Aceton nach Finkelstein^[102] versucht. Die Diiodverbindung ist anscheinend so reaktiv, dass nur ein Gemisch aus verschiedenen Polymeren isoliert werden konnte.

2.3.2 6,12-Dimethylthioepindolin

Als Alternative zur Chlorverbindung, die anfänglich nicht zugänglich war, bietet sich die Methylthio-Gruppe als nucleofugen Gruppe an. Die Methylthio-Gruppe ist gut zugänglich. Sie kann aus den Epindolidionen durch Schwefelung und anschließende Methylierung hergestellt werden.

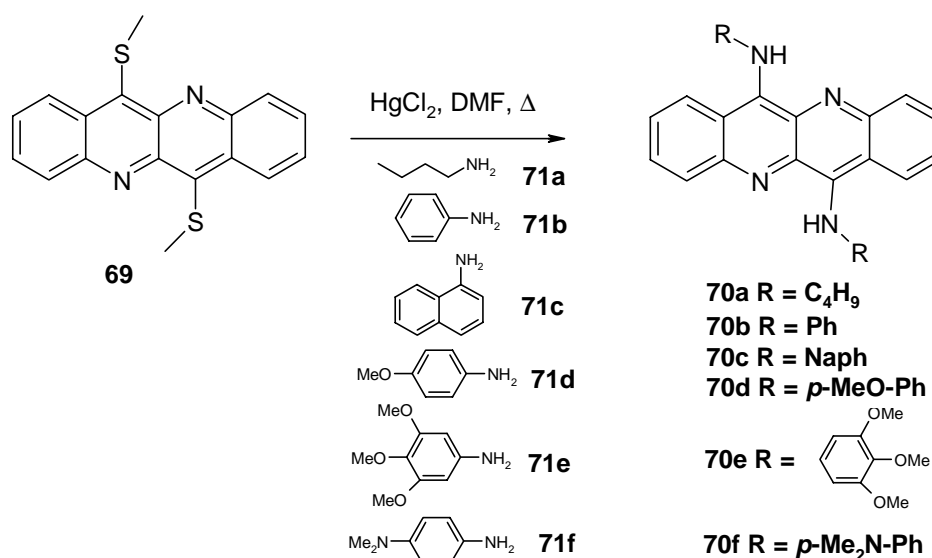
Erste Versuche **27a** mit Lawesson-Reagenz^[103] in Pyridin zum Dithion **68** umzusetzen schlugen fehl. Der Einsatz von Phosphorpentasulfid in Tris-(dimethylamino)phosphin (HMPT) führte zum Ziel. Um das giftige und teure HMPT zu vermeiden, wurden noch Dimethylsulfoxid und 1,3-Dimethyltetrahydro-2-pyrimidinon DMPU als Lösungsmittel eingesetzt, wobei nur DMPU als Ersatz geeignet ist. Das schwarz-blaue Dithion **68** löst sich in Dimethylsulfoxid mit violetter Farbe. Es lässt sich mit Kaliumcarbonat und Iodmethan in Aceton zum 6,12-Dimethylthioepindolin **69** methylieren. Aus Cyclohexan fällt **69** in roten Nadeln aus.



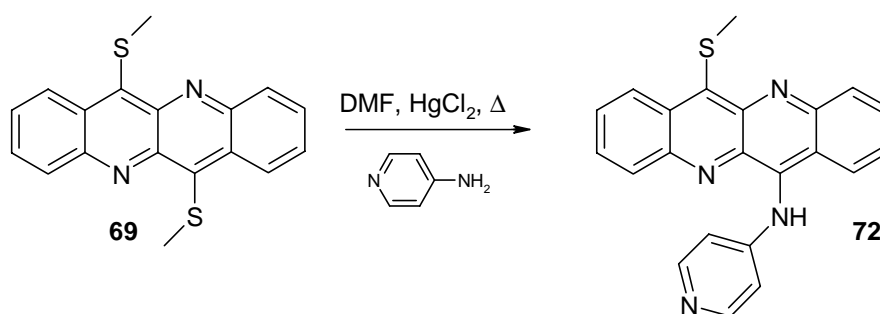
2.3.3 Umsetzungen der Verbindungen **69** und **58** mit Nucleophilen

2.3.3.1 Umsetzungen der Verbindungen **69** und **58** mit Stickstoffnucleophilen

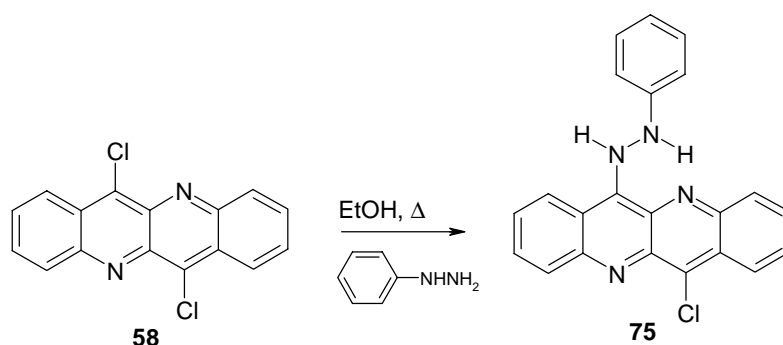
Die Umsetzung von Verbindung **69** mit Anilin führt zum Dianilinoderivat **70b** in geringen Ausbeuten und benötigt hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten. Die Arbeitsgruppe um E. P. Gracheva^[104] beschrieb eine Aktivierung von *S*-Methylthiopurin-Derivaten durch Quecksilberdichlorid bei nucleophiler Substitution. Überträgt man diese Methode auf das System **69**, können mit Quecksilberdichlorid als Katalysator die Ausbeuten erheblich verbessert werden und die Reaktionszeit auf 4-5 Stunden herabgesetzt werden.



Die Umsetzung mit primären aliphatischen Aminen und mit primären elektronenreichen aromatischen Aminen verläuft in guten Ausbeuten ohne Probleme. Die Verbindungen **70a-f** können säulenchromatographisch gereinigt werden und kristallisieren in orange bis dunkelroten Kristallen. Sekundäre aliphatische und sekundäre aromatische Amine konnten nicht zur Reaktion gebracht werden. Versuche, Verbindung **69** mit elektronenarmen aromatischen Aminen umzusetzen, führten im Fall von 4-Aminopyridin zu einem Gemisch aus einfach und zweifach substituierten Derivaten in so geringen Ausbeuten, dass sie nicht isoliert werden konnten. Durch höhere Temperatur und längere Reaktionszeit konnte das Ergebnis nicht verbessert werden. Setzt man 4-Aminopyridin ein, kann das monosubstituierte Derivat **72** isoliert werden.



Hydrazine sind wegen des α -Effekts gute Nucleophile und wurden schon von E. König^[105] 1926 eingesetzt, um aus 4-Chlorpyridin und Phenylhydrazin das Phenyl-4-hydrazopyridin, eine Vorstufe eines Azofarbstoffs, zu synthetisieren. Setzt man Verbindung **58** mit Phenylhydrazin um, erhält man nur das dunkelrote monosubstituierte Produkt **75**, das sich in Chloroform mit rosa Farbe löst.



Der Versuch Phenylhydrazin als Lösungsmittel einzusetzen und so bei höherer Temperatur zu arbeiten, führte zum gleichen Ergebnis. Anscheinend wird der elektrophile Charakter von **58** durch die Substitution mit Phenylhydrazin so stark geschwächt, dass in Verbindung **74** das Chlorid eine zu schlechte Abgangsgruppe ist.

2.3.3.2 Röntgenstrukturen von **70a** und **70f**

Durch langsames Eindampfen von Lösungen aus **70a** und **70f** in Chloroform entstanden im Fall von **70a** orange Rauten und im Fall für **70f** rote Rauten, von denen Kristallstrukturanalysen angefertigt werden konnten. Verbindung **70a** und **70f** kristallisieren in einem monoklinen Kristallsystem und gehören zu der Raumgruppe $P2_1/c$. Beide Elementarzellen enthalten zwei Moleküleinheiten. Abb. 19 zeigt die Molekülstruktur von **70a** im Kristall (ORTEP). Aus den Bindungswinkeln N(2)-C(1)-C(2) (128.3°) und N(2)-C(1)-C(8A) (114.0°) wird ersichtlich, dass sich der Stickstoff N(2) zum Pyridinstickstoff neigt. Somit kann der Wasserstoff am N(2) zum Pyridinstickstoff N(1A) Wasserstoffbrücken ausbilden. Der Abstand zwischen beiden Atomen beträgt 213 pm, was auf schwache Wasserstoffbrücken schließen lässt.

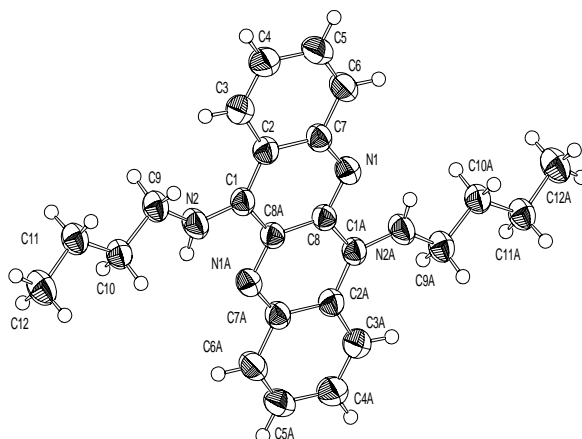


Abb. 19: Molekülstruktur von **70a** im Kristall (ORTEP)

In Abb. 20, einer Seitenansicht der Röntgenstruktur von **70a**, kann man gut erkennen, dass die Alkylreste in *trans*-Stellung zu einander stehen und aus der Ebene des Epindolins um 13° abknicken. Im Gegensatz zum Grundkörper des Epindolidions, der leicht gewinkelt ist^[106], ist der Grundkörper des Epindolins planar, was auf die vollständige Konjugation des Systems zurückzuführen ist.

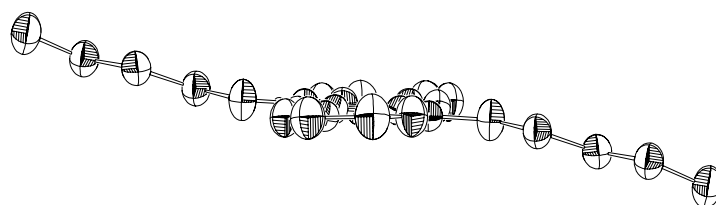


Abb. 20: Seitenansicht von **70a**

Die Kristallpackung von **70a** ist in Abb. 21 dargestellt. Die linke Ansicht zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung mit Blick auf die Molekülebene. Die Moleküle liegen deckungsgleich übereinander. Im rechten Bild sind die Moleküle mit Sicht auf die Längsseite des Grundkörpers dargestellt. Hier erkennt man, dass die Moleküle in den Schichten zueinander verkippt sind.

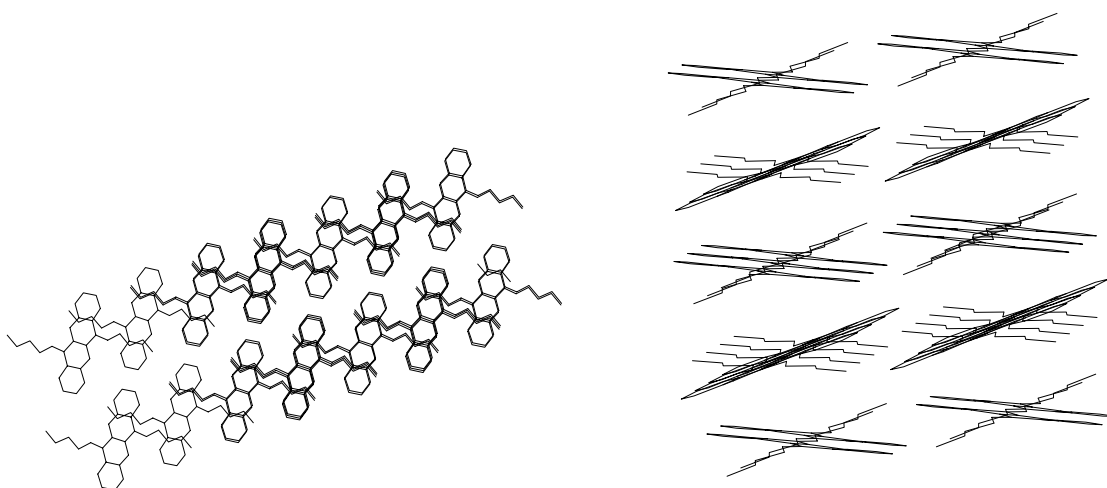


Abb. 21: Kristallpackung der Verbindung **70a**

Abb. 22 zeigt die Molekülstruktur von **70f** im Kristall (ORTEP). Auch hier ist der Bindungswinkel $\text{N}(2)\text{-C}(7)\text{-C}(8)$ (112.0°) ($\text{N}(2)\text{-C}(7)\text{-C}(6)$ (127.3°)) in Richtung Pyridinstickstoff $\text{N}(1\text{A})$ kleiner, so dass es zwischen $\text{N}(1\text{A})$ und dem Wasserstoff des $\text{N}(2)$ zu

Wasserstoffbrücken kommen kann. Der Abstand zwischen den beiden Atomen liegt bei 216 pm.

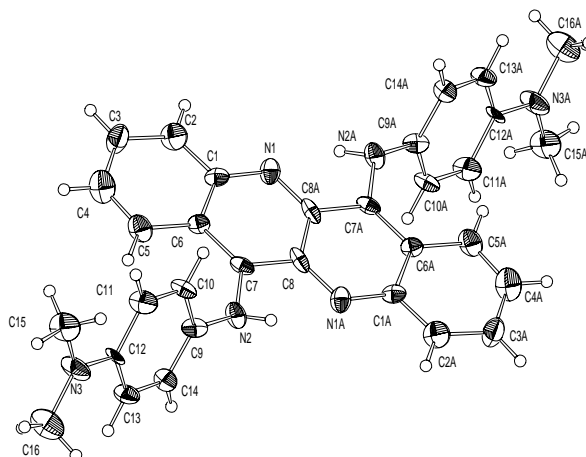


Abb. 22: Molekülstruktur von **70f** im Kristall (ORTEP)

Wie bei Verbindung **70a** stehen die Substituenten *trans* zu einander. Die Ebene des Grundkörpers ist gegen die Ebene der Phenylreste um 62° verdreht. So können sich die *peri* Wasserstoffe und die Phenylwasserstoffe aus dem Weg gehen. Die NMe_2 -Gruppe liegt in der Ebene des Phenylrings. Abb. 23, eine Seitenansicht auf die Längsseite des Grundkörpers von **70f**, veranschaulicht die Verdrillung.

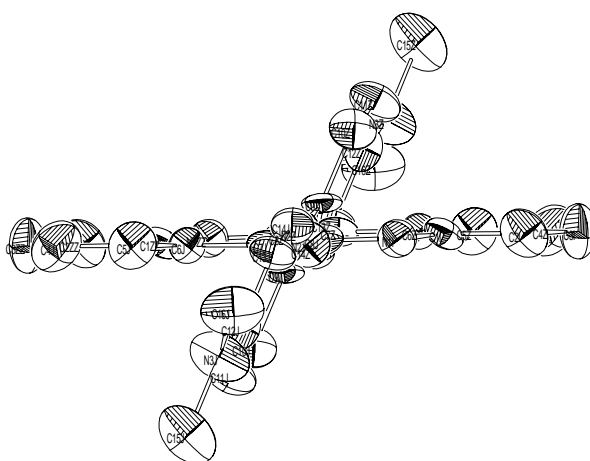


Abb. 23: Seitenansicht auf die Längsseite des Grundkörpers von **79f**

Pro Moleküleinheit ist ein Molekül Chloroform in den Kristall eingebaut. Abb. 24 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung, aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Chloroformeinheiten aus der Packung entfernt. Die Moleküle sind in der Kristallpackung so angeordnet, dass der Aminophenylrest in der einen Schicht senkrecht über dem Grundkörper

der anderen Schicht zu liegen kommt. Da die Ebene des Grundkörpers gegen die Ebene der Phenylreste um 62° verdreht ist, sind die einzelnen Molekülschichten im Kristall zueinander verkippt.

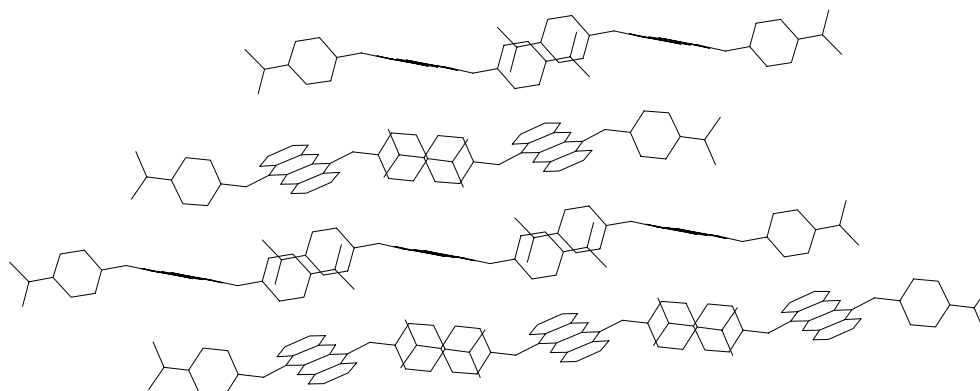
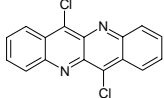
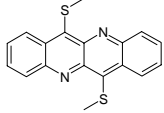
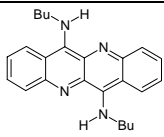


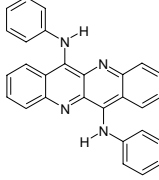
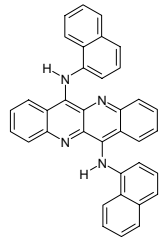
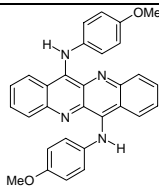
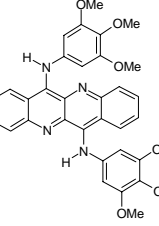
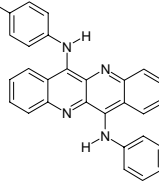
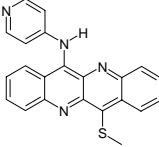
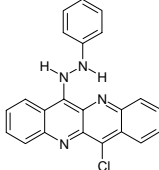
Abb. 24: Kristallpackung der Verbindung **70f**

2.3.3.3 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von **58**, **69**, **70a-f**, **72** und **75**

Die längstwelligen Absorptionsbanden der mit aromatischen Aminen substituierten Verbindungen **70b-f** variieren nur in einem sehr kleinen Bereich (siehe Tab. 9).

Tab. 9: UV/VIS-Absorption der Verbindungen **69**, **70a-f** und **72**, Emission, Stokes-Verschiebung und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform und Festkörperfluoreszenz (FK).

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ)	FL [nm]	SS [cm ⁻¹]	FL (FK) [nm]	Φ (%)
 58	483 (9308)	488	210	602	2
 69	522 (9563)	590	2200	—	2
 70a	526 (22790)	534	280	577	62

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ)	FL [nm]	SS [cm ⁻¹]	FL (FK) [nm]	Φ (%)
 70b	541 (17860)	560	620	618	12
 70c	544 (18730)	571	860	—	1
 70d	542 (21780)	—	—	—	—
 70e	545 (22220)	—	—	—	—
 70f	547 (21180)	—	—	—	—
 72	481 (9528)	506	1020	—	3
 75	543 (20880)	—	—	—	—

Verbindung **70b** absorbiert bei 541 nm. Werden die aromatischen Reste von Phenyl (**70b**) auf Naphthyl vergrößert wie bei **70c**, bringt dies für das Absorptionsmaximum eine bathochrome Verschiebung von nur 3 nm auf 544 nm. Durch Einführung von Donorsubstituenten in den Phenylring wird die längstwellige Bande je nach Donorstärke gering rotverschoben (siehe Tab. 13). Verbindung **70a** mit aliphatischen Aminen als Substituenten absorbiert kürzerwellig als **70b-f** bei 526 nm und liegt damit im Absorptionsbereich des Dithiomethyledukts **69**, dessen längstwellige Elektronenbande bei 522 nm liegt. Die längstwelligen Absorptionsmaxima der Dichlorverbindung **58** und der unsymmetrisch substituierten Verbindung **72** liegen in dieser Reihe am weitesten hypsochrom verschoben. Die Substitution eines Thiomethylrests von **69** mit dem elektronenarmen 4-Aminopyridin bewirkt eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande um 41 nm von 522 nm auf 481 nm. Dagegen absorbiert die unsymmetrisch mit Hydrazin und Chlor substituierte Verbindung **75** gegenüber der Dichlorverbindung **58** um 60 nm langwelliger.

Mit Ausnahme von Verbindung **70a** fluoreszieren die Verbindungen **58**, **69**, **70b-f**, **72** und **75** nur schwach oder gar nicht. Das Emissionsmaximum von **58** liegt bei 488 nm. Daraus ergibt sich eine sehr kleine Stokes-Verschiebung von nur 210 cm^{-1} . Verbindung **69** emittiert bei 590 nm und weist in dieser Verbindungsreihe die größte Stokes-Verschiebung von 2200 cm^{-1} auf. Die Amin-substituierten Verbindungen **70a,b** und **70c** emittieren je nach Größe des Systems zwischen 534 nm und 571 nm. Dabei vergrößert sich die Stokes-Verschiebung kontinuierlich mit Zunahme der Molekülgröße von 280 cm^{-1} für **70a** über 560 cm^{-1} für **70b** auf 860 cm^{-1} für **70c**. Das Fluoreszenzmaximum von **72** liegt bei 506 nm, die daraus resultierende Stokes-Verschiebung ist 1020 cm^{-1} .

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde in Chloroform gegen *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-2,4:9,10-bis(dicarboximid) S13^[107] bestimmt. Sie liegt für **58** und **69** bei 2 % bzw. 3 % für **72**. Für **70a** wurde sie zu 62 % bestimmt, sinkt für **70b** auf 12 % und für **70c** noch weiter auf 1 %. Die gegen **70b** und **70c** große Fluoreszenzquantenausbeute von **70a** könnte auf einen im angeregtem Zustand einfachen intramolekularen Protonen Transfer Mechanismus zurückzuführen sein^[108]. Auf der anderen Seite könnten unter anderem Aggregatbildung, Charge-Transfer-Prozesse oder Intersystem Crossing zur Fluoreszenzlöschung der Verbindungen **70d,e** und **70f** führen. Von Verbindung **70a** wurde in Zusammenarbeit mit der Firma LUMATEC Photostabilitätsmessungen (siehe Kapitel 1.4.1.3) in Silikonöl durchgeführt. Die Messungen ergaben eine kontinuierliche Abnahme des Outputs. Nach 28 h hatte sich der Farbstoff zersetzt.

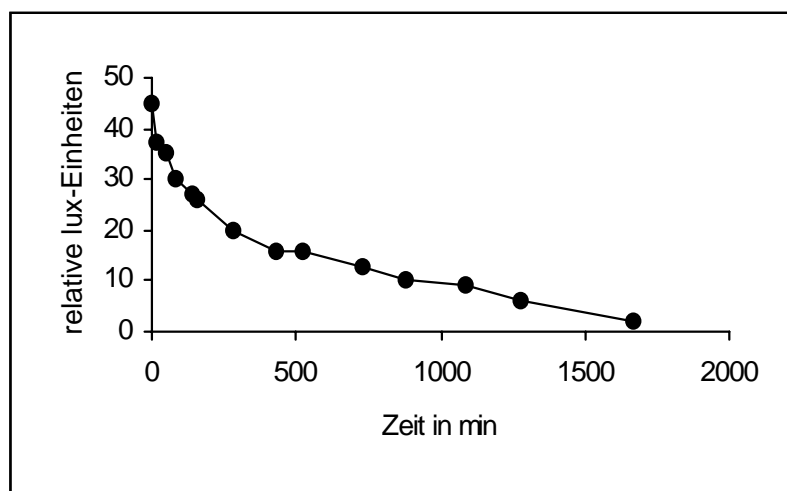


Abb. 25: Stabilitätsverhalten von **70a** in Silikonöl

Im Gegensatz zur schwachen Fluoreszenz in Lösung ist für **58** eine brillant orange Festkörperfluoreszenz feststellbar. Ihr Emissionsmaximum liegt bei 602 nm und ist um 114 nm bathochrom verschoben gegenüber dem in Lösung gemessenen Maximum. Auch die Verbindungen **70a** und **70b** weisen Festkörperfluoreszenz bei 577 nm bzw. 618 nm auf, die aber gegenüber der Lösungsfluoreszenz nur um 43 nm bzw. 48 nm bathochrom verschoben ist.

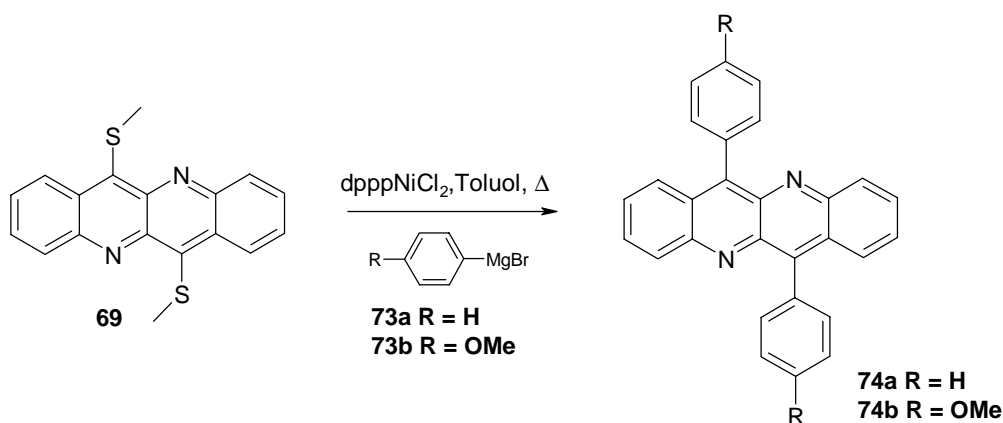
2.3.3.4 Umsetzung der Verbindungen 69 und 58 mit Kohlenstoffnucleophilen

2.3.3.4.1 Kumada-Kupplung

Viele Kupplungsreaktionen zur C-C-Knüpfung gehen von einer Halogenverbindung und einer metallorganischen Verbindung als Komponenten aus. Bei der Kumada-Kupplung^[45], bei der normalerweise eine Halogenverbindung mit einer Grignard-Verbindung unter Nickelkatalyse zur Reaktion gebracht wird, können auch Alkylthioverbindungen eingesetzt werden. Die Reaktion durchläuft einen ähnlichen Katalysezyklus wie die Suzuki-Kupplung (siehe 1.4.3.1), mit oxidativer Addition der Halogenverbindung an eine Nickel(0)-Verbindung. Dieser Reaktion folgt der Transmetallierungsschritt mit dem Grignard-Reagenz und die reduktive Eliminierung unter Freisetzung des Kreuzkupplungsprodukts.

Im Jahr 1985 berichtete E. Wenkert^[109] von einer erfolgreichen Reaktion mit Methylthioheteroaromaten, wie 4-Methylthiopyridinen. Sie setzten als Katalysator $(PPh_3)_2NiCl_2$ oder $dpppNiCl_2$ ein und konnten mit ihnen sowohl aromatische als auch aliphatische Grignard-Verbindungen zur Reaktion bringen.

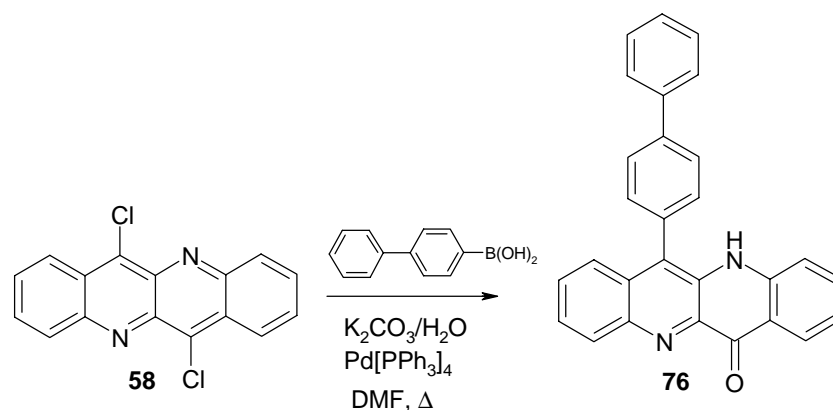
Verbindung **69** kann mit Phenylmagnesiumbromid und 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid mit $dpppNiCl_2$ in Toluol in 47 % bzw. 24 % Ausbeute zu **74a** und **74b** umgesetzt werden.



Um den Katalysator zu generieren, wurde DpppNiCl_2 in Ether suspendiert und mit einem Überschuss an Grignard-Verbindung 15 Minuten gerührt. Dann wurde eine Lösung von **69** in Toluol zugetropft und 12 Stunden erhitzt. Die Verbindungen **74a** und **74b** können säulenchromatographisch gereinigt werden und kristallisieren in gelborangen Kristallen. Versuche Verbindung **69** mit Methylmagnesiumbromid oder Hexylmagnesiumbromid umzusetzen schlugen fehl.

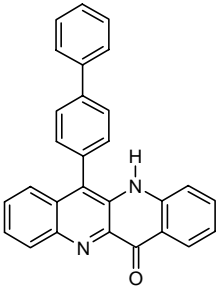
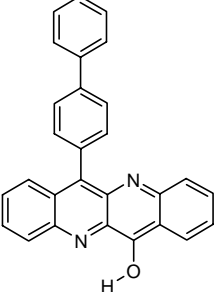
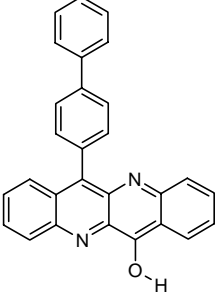
2.3.3.4.2 Suzuki-Kupplung

Die Kumada-Kupplung birgt Anwendungsgrenzen, da die Grignard-Verbindungen mit funktionellen Gruppen wie Carbonylgruppen reagieren oder schwierig zugänglich sind. Mit der Suzuki-Kupplung können diese Probleme wie in Kapitel 1.4.3.1 dargestellt umgangen werden. Die Umsetzung von Verbindung **58** mit Biphenylboronsäure, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator und wässriger Kaliumcarbonatlösung als Base in Dimethylformamid führt zum Produkt **76**. Unter diesen Bedingungen wird nur ein Chloratom durch Biphenyl ausgetauscht, während auf der anderen Seite Hydrolyse und Tautomerisierung statt findet.



Dass das Keto-Enol-Gleichgewicht von Verbindung **76** auf der Seite der Ketoform liegt und nicht auf der Seite der Enolform, die durch Wasserstoffbrücken zwischen dem O-H und dem Pyridin Stickstoff stabilisiert werden könnte, kann zum einen für den Kristall durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Zum anderen ergaben die aus AM1-Rechnungen für die Gasphase ermittelten Energien für die drei möglichen Isomeren **76**, **76A** und **76B**, dass die Ketoform **76** mit einer Energie von 111.85 kcal/mol am stabilsten ist.

Tab. 10: Enthalpie aus AM1-Rechnungen der Isomeren **76**, **76A** und **76B**

			
H_f^{298}	111.85 kcal/mol	124.29 kcal/mol	128.83 kcal/mol

Durch Erhitzen in Dimethylsulfoxid und langsames Abkühlen gelang es von **76** röntgenfähige Kristalle zu züchten. Es handelt sich hierbei um gelbe Plättchen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Abb. 26 gibt den ORTEP-Plot des Moleküls wieder.

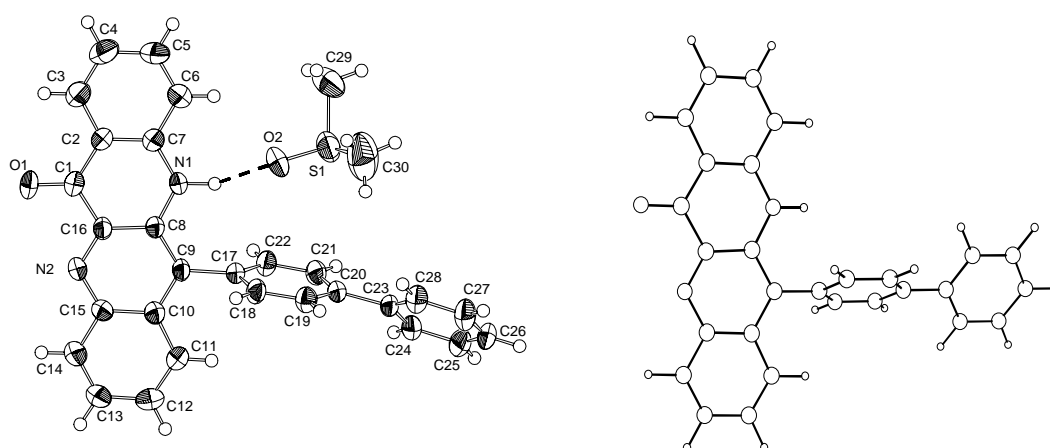


Abb. 26: Molekülstruktur im Kristall (links) (ORTEP) und AM1-Struktur (rechts) von **76**

Pro Molekül ist ein Molekül Dimethylsulfoxid in die Kristallpackung eingebaut. Der Wasserstoff des N(1) bildet zum Sauerstoff O(2) des Dimethylsulfoxid Wasserstoffbrücken

aus. Der Abstand der beiden Atome beträgt 198.8 pm. Um dem sterischen Druck, bedingt durch N(1)-H und den *peri*-Wasserstoff C(11)-H, auszuweichen ist der Phenylrest gegenüber dem Grundkörper um 81° verdreht. Dagegen ist der zweite Phenylrest gegen den ersten nur um 39° verdreht. An diesem Beispiel kann man gut die Einflüsse unterschiedlicher sterischer Umgebungen beobachten, zum einen die Wasserstoffe in *peri*-Stellung C(11)-H und N(1)-H und zum anderen die Wasserstoffe in *ortho*-Stellung der beiden Phenylringe C(19)-H und C(21)-H bzw. C(28)-H und C(24)-H. Eine AM1-Rechnung für die Gasphase für **76** führt zu etwas abweichenden Verdrillungswinkeln von 67° zwischen dem Grundkörper und dem ersten Phenylring und 40° zwischen den beiden Phenylringen. Zusätzlich zu der Verdrillung biegt sich der Biphenylrest im Kristall vom eingelagerten Dimethylsulfoxid weg. Abb. 27 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallpackung. In dieser Ansicht erkennt man deutlich, dass die links und rechts benachbarten Moleküle um 180° gegeneinander verdreht liegen. Die Moleküle, die auf einer Linie liegen, nehmen die gleiche Orientierung ein.

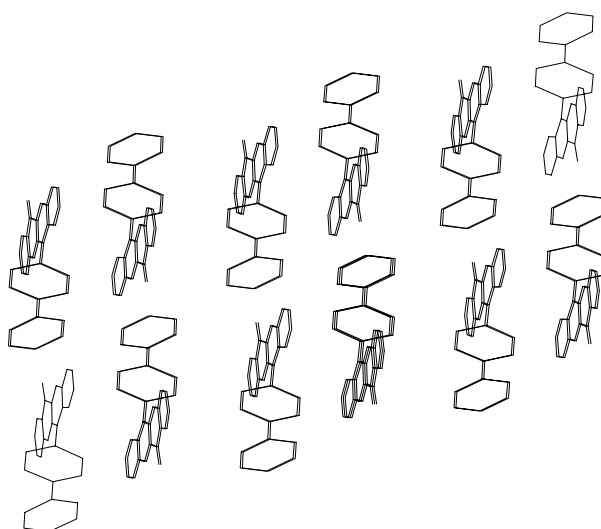
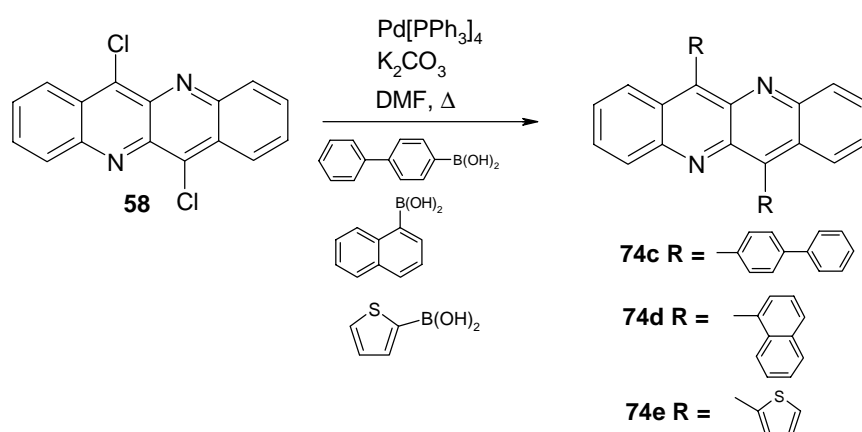


Abb. 27: Kristallpackung von **76**

Führt man die Suzuki-Kupplung unter wasserfreien Bedingungen durch, können die zweifach substituierten Verbindungen isoliert werden. Als Base wurde statt einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung festes Kaliumcarbonat eingesetzt. So konnte Verbindung **58** erfolgreich mit 4-Biphenylboronsäure, 1-Naphthylboronsäure und 2-Thienylboronsäure umgesetzt werden.



Die Verbindungen **74c,d,e** können säulenchromatographisch gereinigt werden, wurden aber nur in kleiner Ausbeuten von 10-30 % isoliert. Zum einen liegt es daran, dass die Umsetzung nicht vollständig ist und man so auch etwas monosubstituierte Produkte erhält. Zum anderen liegt es an der geringeren Reaktivität der Chlorverbindung, denn für die meisten Suzuki-Kupplungen werden Brom- oder Iodverbindungen eingesetzt. Doch könnte vielleicht ein anderer Katalysatorligand Abhilfe schaffen. R. Stürmer^[110] berichtet von neuen Phosphanliganden, wie Tri-*t*-butylphosphan, mit dem sie Chlorarene mit Boronsäuren in guten Ausbeuten umsetzen konnten. Der Versuch einer $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ Verknüpfung über die Suzuki-Kupplung bewährte sich genauso wenig wie über die Kumada-Kupplung. Verbindung **58** konnte nicht mit *n*-Butylboronsäure zur Reaktion gebracht werden.

2.3.3.4.3 Röntgenstruktur von **74e**

Durch langsames Eindampfen einer Lösung aus **74e** in Chloroform konnten Kristalle gezogen werden, von denen eine Kristallstrukturanalyse angefertigt wurde. Verbindung **74e** kristallisiert in roten Stäbchen in einem orthorhombischen Kristallsystem und gehört der Raumgruppe *Pbca* an. In Abb. 28 ist die Molekülstruktur von **74e** im Kristall als ORTEP-Plot dargestellt. Die Substituenten befinden sich in *trans*-Stellung zueinander. Dabei zeigen die Schwefelatome in Richtung der Pyridin-Stickstoffe.

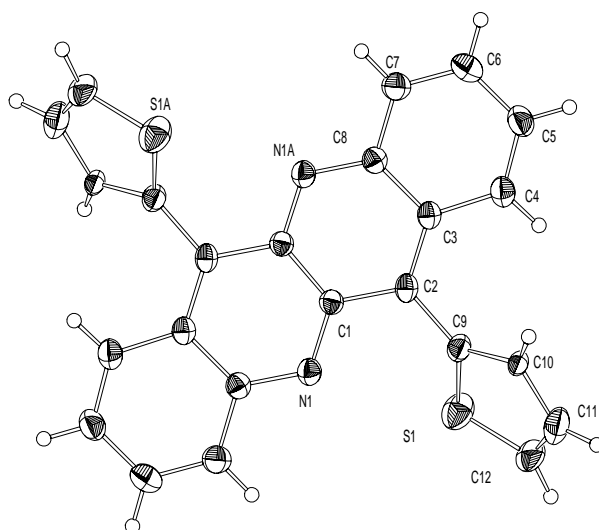


Abb. 28: Molekülstruktur von **74e** im Kristall (ORTEP)

Die Ebene der Thienylfünfringe ist gegen die Ebene des Grundkörpers um 51° verdreht. Eine AM1-Rechnung für die Gasphase für **74e** ergab eine Verdrillung zwischen dem Thienylrest und dem Grundkörper von 64° . Abb. 29, eine Seitenansicht auf die Querseite des Grundkörpers, verdeutlicht diese Verdrillung.

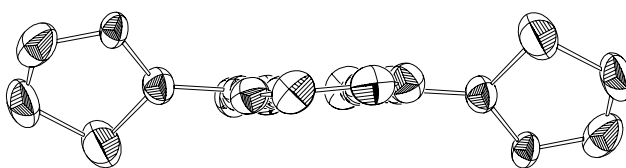
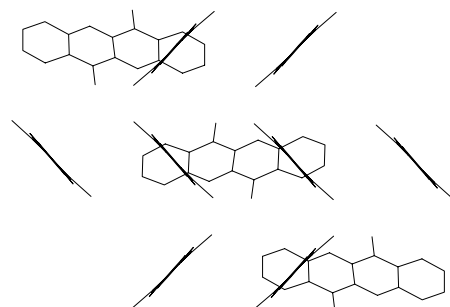


Abb. 29: Seitenansicht auf die Querseite des Grundkörpers von **74e**

Die Kristallpackung ist aus unterschiedlich zueinander orientierten Schichten aufgebaut. Eine Schicht bildet ein Fischgrätenmuster, was in Abb. 30 gut zu erkennen ist. Hier wurden die Thienylreste aus Gründen der Übersicht weggelassen. In einer zweiten Schicht liegen die Moleküle um 90° verdreht, so dass man in Abb. 30 in der einen Schicht die Moleküle von der Seite und in der andern Schicht die Moleküle von der Frontseite sieht.

Abb. 30: Kristallpackung von **74e** ohne Thienylreste

2.3.3.4.4 Sonogashira-Reaktion

Bei direkt miteinander gekuppelten Arylresten kommt es oft zu einer Verdrillung, bedingt durch die sterischen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome der Aromaten. Durch diese Verdrillung ist keine optimale π -Konjugation über den Chromophor gewährleistet und man erzielt nur schwächere Effekte im Absorptionsverhalten. Vergrößert man das π -System des Chromophors über eine Alkinbrücke fallen solche räumlichen Effekte weg. Über die Sonogashira-Reaktion kann ein sp^2 -Zentrum mit einem sp -Zentrum verknüpft werden. Sie ist wie die Suzuki-Reaktion eine Palladium katalysierte C-C-Kupplungsreaktion. In Abb. 31 ist der Katalysezyklus dargestellt. Er besteht aus zwei Teilzyklen. In einem findet durch die Halogenverbindung die oxidative Addition an den Katalysator mit anschließender Transmetallierung und reduktiver Eliminierung und Freisetzung des Kupplungsprodukts statt. Der zweite Zyklus setzt das Kupferacetylid für die Transmetallierung des ersten Zyklus frei, indem ein Acetylen mit Kupferiodid und Piperidin oder Triethylamin zur Reaktion gebracht wird.

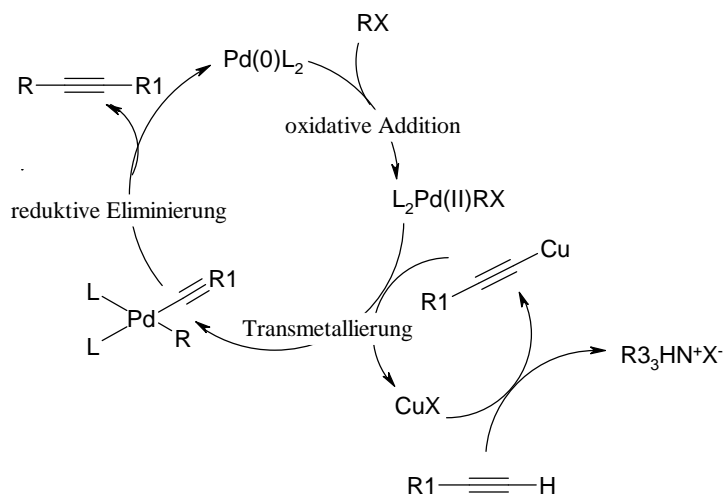
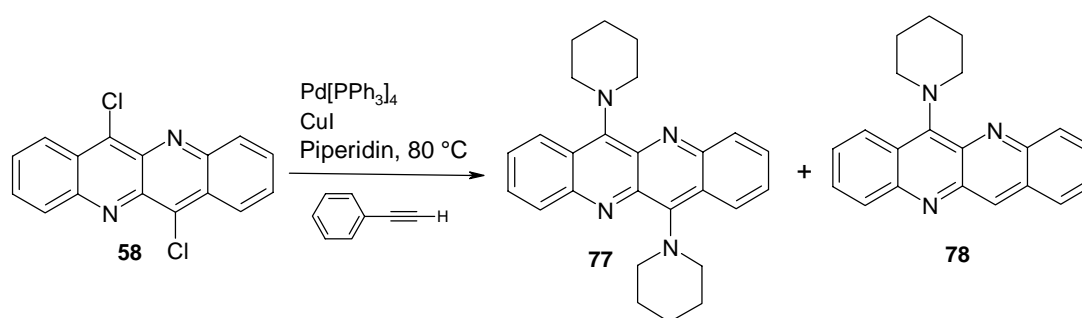


Abb. 31: Katalysezyklus der Sonogashira-Kupplung ohne Generierung des Katalysators

Setzt man Pd(II) Katalysatoren ein, wird erst in situ der Pd(0)L₂-Katalysator generiert. Dabei wird als Nebenprodukt die Diacetylenverbindung freigesetzt.

Die Sonogashira-Reaktion wird oft mit Iodverbindungen durchgeführt. So können die Reaktionstemperaturen niedrig gehalten werden. Verbindung **58** wurde mit Phenylacetylen, Kupferiodid und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium in Piperidin 12 Stunden auf 80 °C erhitzt. Als Kupplungsprodukt konnte aber nicht die Alkin-substituierte Verbindung isoliert werden. Das Massenspektrum des Reaktionsgemisch lieferte die Massenpeaks der Verbindungen **77** und **78** und des Glaserkupplungsprodukts.



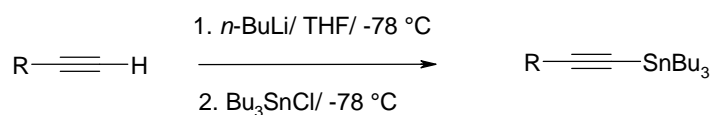
Es ist als Konkurrenzreaktion eine Palladium katalysierte Aminierung (siehe 1.4.3.2) eingetreten. Eine gezielte Aminierung ohne und mit Palladium Katalysator führten nicht zu den Verbindungen **77** oder **78**. Das lässt die Vermutung zu, dass durch das Kupferiodid ein Chlor Iod Austausch stattfindet und die Iodverbindung mit dem Piperidin reagiert.

In weiteren Versuchen, in denen Verbindung **58** mit Phenylacetylen unter Einsatz von Triethylamin oder Hünig-Base als Base und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel umgesetzt wurde, konnte das Zielmolekül, die Alkin-substituierte Verbindung, nicht isoliert werden.

2.3.3.4.5 Stille-Kupplung

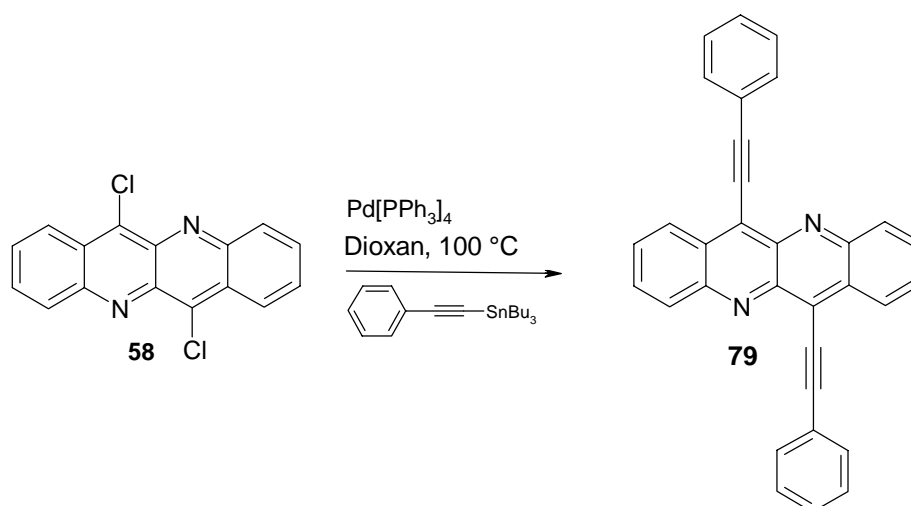
Die Stille-Kupplung zeichnet sich durch ihre milden Reaktionsbedingungen aus. Auch sie ist wie die Sonogashira-Kupplung eine Verknüpfungsmethode für sp²- und sp-Kohlenstoffe. An Stelle der in situ hergestellten Kupferacetylide werden bei der Stille-Kupplung Organostannyl-Verbindungen eingesetzt, die auf verschiedenen Wegen zugänglich sind und darüber hinaus nicht besonders empfindlich gegen Sauerstoff sind. Der Katalysezyklus der Stille-Kupplung ist mit dem der Sonogashira-Kupplung identisch, bis auf den zweiten Zyklus, der nicht notwendig ist, da die Zinnverbindungen direkt eingesetzt werden.

Eine Synthese für unsymmetrische Trialkylethynylstannane erfolgt durch Deprotonierung des Ethins und anschließender Umsetzung mit Tributylzinnchlorid oder Trimethylzinnchlorid.



Da der Transfer von einfachen Alkylresten im Transmetallierungsschritt am langsamsten abläuft werden immer die Alkynylreste übertragen.

Verbindung **58** konnte nicht mit Tributylphenylethynylstannan^[111] und Pd(0)-Katalysator in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht werden. Der Einsatz von Dimethylformamid als Lösungsmittel und eine Temperatur von 125 °C führten bereits nach 30 Minuten zu einer Zersetzung. Eine niedrigere Temperatur von 70 °C und ein Lösungsmittelwechsel zu Dioxan führten zu keiner Umsetzung. Wird dagegen die Reaktion eine Stunde bei 100 °C in Dioxan durchgeführt, kann Verbindung **79** isoliert werden. Bei der Aufarbeitung muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur von 100 °C nicht überschritten wird, da sonst Zersetzung eintritt, die man an einem Farbumschlag von Rot nach Schwarz erkennen kann.



Anscheinend läuft diese Reaktion in einem kleinen „Temperaturfenster“ von 80-100 °C ab, da der Siedepunkt von Tetrahydrofuran zu niedrig ist und keine Reaktion eintritt, bei Temperaturen über 100 °C aber schon Zersetzung eintritt. Dies könnte auch der Grund sein, dass die Sonogashira-Reaktion unter diesen Bedingungen zu keinem Erfolg führte.

Verbindung **79** kann säulenchromatographisch gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert werden. Durch langsames Eindampfen einer Lösung aus **79** in Chloroform gelang es, von **79** röntgenfähige Kristalle zu züchten. Es handelt sich hierbei um rotbraune Plättchen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Abb. 32 gibt den ORTEP-Plot des Moleküls wieder.

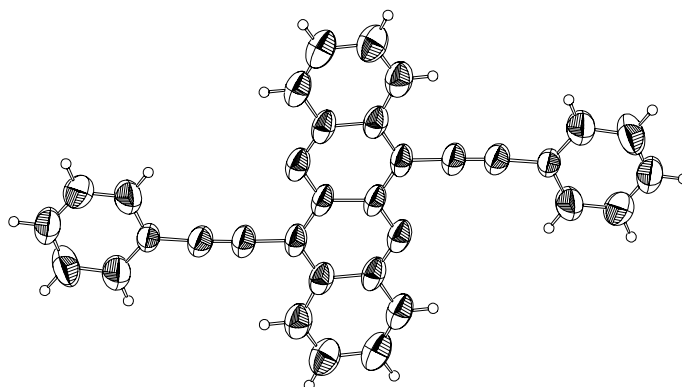


Abb. 32: : Molekülstruktur von **79** im Kristall (ORTEP)

Der Epindolidiongrundkörper liegt planar vor. Die Phenylreste an der Alkinbrücke neigen sich um 4° in Richtung Pyridinring und ihre Ebene ist um 5° gegen die Ebene des Grundkörpers verdreht. In der Kristallpackung liegen die Moleküle wie flache Scheiben in einem Abstand von 454 pm parallel übereinander und bilden ein Fischgrätenmuster. In Abb. 33a, eine Ansicht auf die Molekülebenen, erkennt man wie die Moleküle übereinander geschichtet sind und in Abb. 33b, eine Ansicht auf die Querseite der Moleküle, sieht man das Fischgrätenmuster.

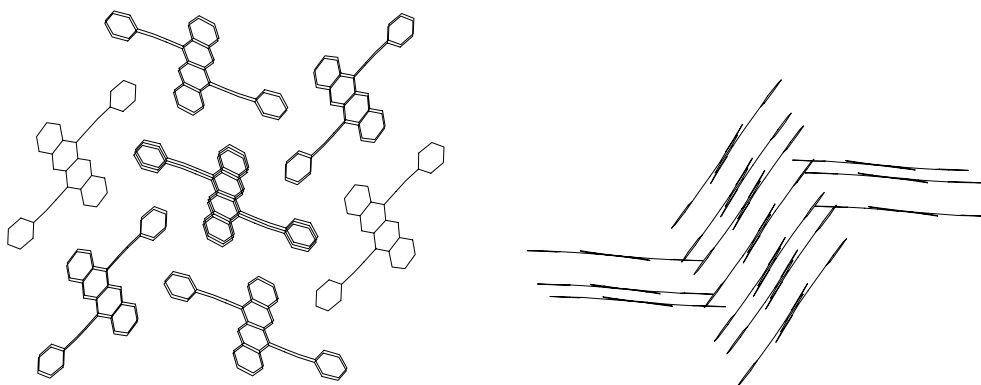
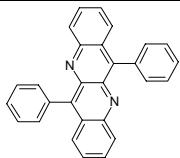
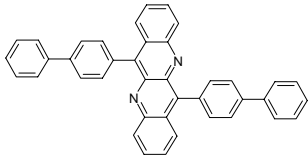
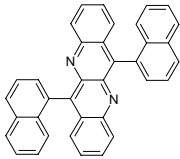
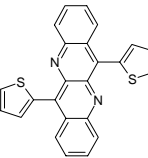
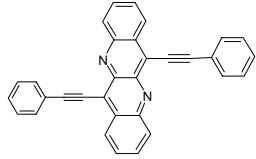
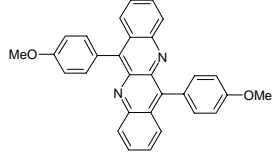
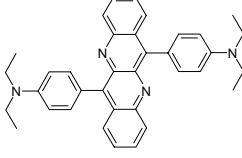
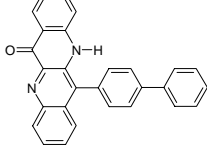


Abb. 33: Kristallpackung mit Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) von **79**

2.3.3.5 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren **64**, **74a-e**, **76**, **79**

Die längstwellige Absorptionsbande vom Diphenylepindolidion **74a** ist im Vergleich mit der Dichlorverbindung **58** um 3 nm hypsochrom verschoben. Die Vergrößerung des π -Systems um zwei weitere Phenylgruppen zum Dibiphenylepindolidion **74c** verschiebt die längstwellige Bande um 7 nm zu größeren Wellenlängen gegenüber **74a**.

Tab. 11: UV/VIS-Absorption der Verbindungen **64**, **74a-e**, **76** und **79** in Chloroform und Trifluoressigsäure, Emission, Stokes-Verschiebung und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform.

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] TFA	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ)	FL [nm]	SS [cm ⁻¹]	Φ (%)
 74a	559	480 (9010)	535	2140	3
 74c	588	487	562	2740	12
 74d	550	476 (8951)	523	1880	1
 74e	—	498 (11870)	579	2800	12
 79	638	537 (21660)	550 590	440	26
 74b	601	490 (9930)	530	1540	19
 64	—	553 (16850)	645	2570	16
 76	—	466 (9540)	487 514	920	77

Dagegen erfährt das System durch die Einführung von Naphthylgruppen wie bei **74d** gegenüber **74a** eine Blauverschiebung um 4 nm. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass sich die Naphthylgruppen zu stark aus der Ebene des Grundkörpers herausdrehen um eine optimale π -Konjugation eingehen zu können. AM1-Rechnungen für die Gasphase ergaben einen Verdrillungswinkel von 81° (siehe Abb. 34).

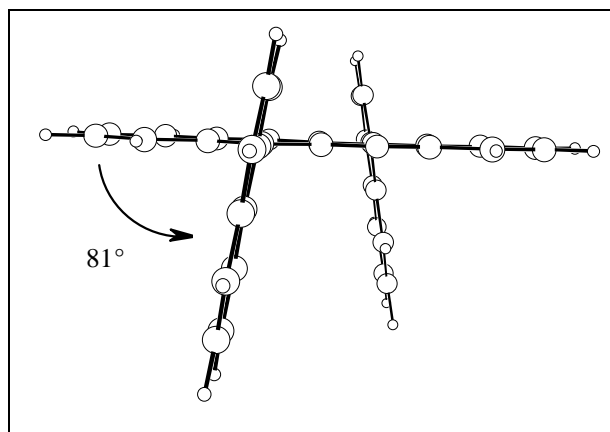


Abb. 34: AM1-Struktur von **74d**

Führt man in das System **74a** Donoren ein wie bei **74b** und **64** erzielt man für das längstwellige Absorptionsmaxima je nach Donorstärke eine bathochrome Verschiebung von 10 nm für die Methoxyverbindung **74b** und 73 nm für Diethylaminoverbindung **64**. Die elektronenreichen Thienylreste von **74e** bewirken eine Rotverschiebung des Maximums um 18 nm gegenüber **74a**. Wird der Chromophor über eine Alkinbrücke mit Phenylgruppen verbunden, fallen sterische Wechselwirkungen und daraus resultierende Verdrillungen des Moleküls weg. Die Folge ist eine bessere π -Konjugation, die sich wie bei **79** in einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande um 57 nm im Vergleich zu **74a** bemerkbar macht. Verbindung **76** passt sich in seinem Absorptionsverhalten eher den Epindolidionen **32** an und absorbiert bei 466 nm.

Nimmt man die Elektronenspektren in Trifluoressigsäure auf, erfahren die Absorptionsbanden erhebliche Rotverschiebungen. Substituenteneinflüsse machen sich in größeren Verschiebungen bemerkbar. Die protonierten Chromophore von **74a-d** und **79** absorbieren bei 559 nm bis 638 nm. Das längstwellige Absorptionsmaximum von **74a** liegt bei 559 nm und ist um 80 nm bathochrom verschoben gegenüber der Absorptionsbande des nicht protonierten Moleküls. Die Kationen der Verbindungen **74c** und **74d** absorbieren um 100 nm bzw. 74 nm langwelliger als die ungeladen Spezies bei 588 nm und 550 nm. Am weitesten rotverschoben absorbieren in dieser Reihe die protonierten Verbindungen **74b** und **79** bei 601 nm und 638 nm. So decken die Kationen von **74a-d** und **79** eine breite Farbpalette von rot über violett zu blau und grünblau ab.

Die Verbindungen **64**, **74a-e** und **79** emittieren in Chloroform im Bereich zwischen 535 nm und 645 nm. Auffällig sind die doppelt bis dreifach so großen Stokes-Verschiebungen von **64**, **74a-e** und **79** gegenüber den Amin-substituierten Verbindungen **70**. Die Ursache für die großen Stokes-Verschiebungen sind geometrische Änderungen der Moleküle im Grund- und angeregten Zustand. AM1-Rechnungen für die Gasphase für **74a,c,d** und **74e** ergaben große Verdrillungswinkel zwischen dem Grundkörper und den Substituenten. Im Grundzustand liegt Verbindung **74a** verdrillt vor. Abb. 35 zeigt die Seitenansicht der AM1-Struktur von **74a**. In dieser Ansicht kann man den Verdrillungswinkel zwischen der Ebene des Grundkörpers und der Phenylringe gut erkennen, der 64° beträgt.

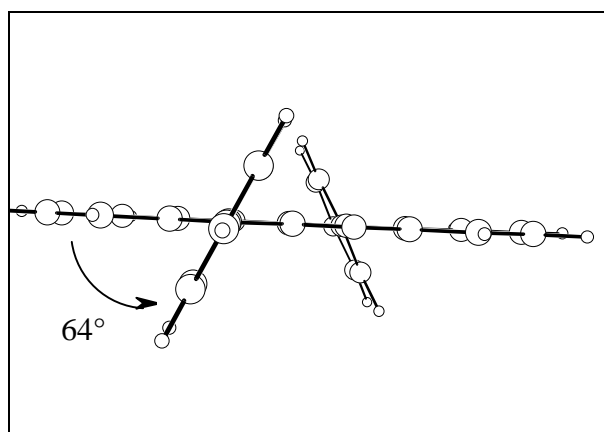


Abb. 35: AM1-Struktur von **74a**

Einer Planarisierung des Moleküle im angeregten Zustand führt zur besseren Konjugation des Systems und einer energetischen Absenkung des angeregten Zustands. Die Folge ist eine große bathochrome Verschiebung der Emission gegenüber der Absorption und damit einhergehend eine große Stokes-Verschiebung, die für **74a** 2140 cm^{-1} beträgt. Für die Diphenyl-substituierte Verbindung **74c** wurden Verdrillungswinkel von 64° für die Ebene des Grundkörpers und des ersten Phenylrest und 40° für die Ebenen zwischen den Phenylringen festgestellt. In diesem Fall führt die Planarisierung des vierfach verdrillten Moleküls **74c** im angeregten Zustand im Vergleich mit **74a** zu einer noch größeren Stokes-Verschiebung von 2740 cm^{-1} . Verbindung **74d** mit einem Winkel von 81° zwischen Ebene des Grundkörpers und Naphthylrests (siehe Abb. 34) scheint sich im angeregten Zustand nicht vollständig zu planarisieren, dies wirkt sich in einer kleineren Stokes-Verschiebung von 1880 cm^{-1} gegenüber der phenylsubstituierten Verbindung **74a** aus. Die größte Stokes-Verschiebung in dieser Molekülreihe von 2800 cm^{-1} liefert das Thienyl-substituierte Epindolidin **74e**. Diese große Stokes-Verschiebung kann nicht mehr alleine auf den Effekt der Planarisierung im angeregten Zustand zurückgeführt werden, da der Verdrillungswinkel zwischen Grundkörper und Thienylrest (64°) gleich groß ist wie der Winkel zwischen Grundkörper und Phenylrest

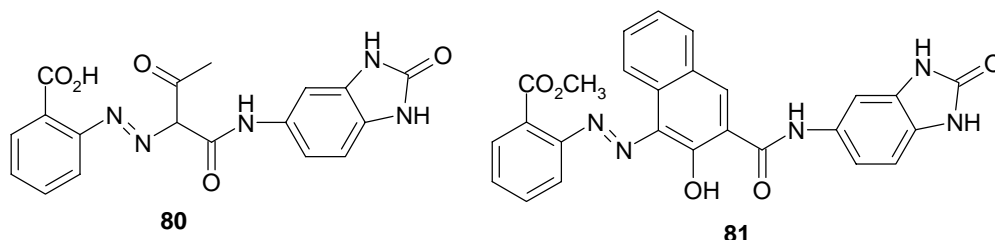
bei **74a**. Da Verbindung **79** im Grundzustand völlig planar vorliegt, dies wird durch die Röntgenstruktur und zusätzlich durch AM1-Rechnungen bestätigt, zeichnet sie sich durch eine sehr kleine Stokes-Verschiebung von 440 cm^{-1} aus. Das Emissionsmaximum von **76** liegt bei 487 nm . Die Stokes-Verschiebung ergibt sich damit zu 920 cm^{-1} und liegt im Bereich der Epindolidione **32** sowie die Fluoreszenzquantenausbeute von 77% . Dagegen weisen die Verbindungen **64**, **74a-e** und **79** kleine Fluoreszenzquantenausbeuten von $1-26\%$ auf, wobei **79** in dieser Reihe die größte Fluoreszenzquantenausbeute mit 26% hat.

3 Imidazole

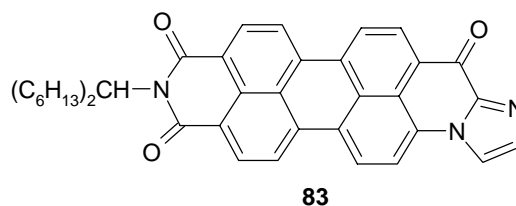
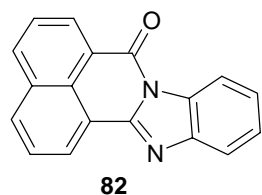
3.1 Literaturübersicht

Imidazol wurde erstmals von H. Debus vor rund 140 Jahren aus Glyoxal und Ammoniak hergestellt. Damals entbrannte ein lebhafter Streit um die tatsächliche Struktur dieser Verbindungen, die bis dahin Glyoxaline genannt wurden. Im Jahr 1882 fand der von F. R. Japp, W. Marckwald und B. Radzisewski als Strukturformel vorgeschlagene 1,3-Diazol-Ring allgemeine Anerkennung, und Hantzsch gab ihm den Namen Imidazol.

Der Imidazolring ist Bestandteil zahlreicher wichtiger Naturstoffe wie z. B. Histidin, Histamin und dem Alkaloid Pilocarbin; des weiteren ist er Baustein der Purine und Nucleinsäuren. Aus diesem Grund finden Imidazolderivate in Pharmawirkstoffen und Pflanzenschutzmitteln Anwendung. Neben dem großen Einsatzgebiet im Wirkstoffsektor findet man das Imidazol-Grundgerüst auch in Produkten des Farbstoff- und Photosektors. So werden auf Basis von Benzimidazolgruppen aufgebaute Cyanine industriell als grüner Sensibilisator und 5-Nitrobenzimidazol als Stabilisator in der Photographie eingesetzt. Auf dem Farbstoffsektor entwickelte Hoechst Benzimidazol Pigmente und patentierte^[112] sie. Je nach Kupplungspartner reichen ihre Farben von Gelb (**80**) bis Rot (**81**).



Die Entwicklung der Fluoreszenzfarbstoffe geht zum einen von der Integration des Imidazols, Benzimidazols oder höher anellierter Imidazolderivate in größere Farbstoffsysteme aus. Als Beispiele seien 1,8-Naphthoylen-1',2'-benzimidazol **82** und seine Derivate angeführt, die sowohl im Festkörper als auch in Lösung fluoreszieren und als gelb-grüner Fluoreszenzfarbstoff für Polymere eingesetzt werden. Neuere Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit Imidazoloperylenimiden^[113] (**83**) und heben ihre chemische und photochemische Beständigkeit so wie ihre hohen Fluoreszenzquantenausbeuten hervor.

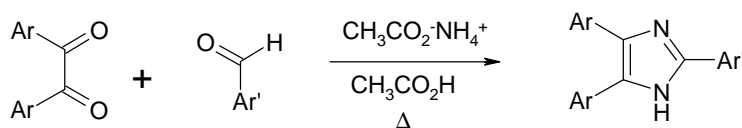


Zum anderen trat mit der Entdeckung der Chemilumineszenz von Lophin (2,4,5-Triphenylimidazol) und seinen Derivaten auch die Fluoreszenz dieser Verbindungen in den Vordergrund. So sind Lophinderivate wegen ihrer Fluoreszenzeigenschaften potentielle Anwärter als „fluorescence labelling“ Reagenzien. Außerdem werden sie in OLEDs getestet und eingesetzt (siehe Kapitel 1.4.4). Donor/Akzeptor substituierte Lophine erzielen gute Resultate in Bezug auf ihre nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften. Diese Arbeiten ermutigen neue Lophin- und Lophin-analoge Verbindungen zu synthetisieren und ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften in Hinblick auf OLED- und NLO-Farbstoffe zu untersuchen.

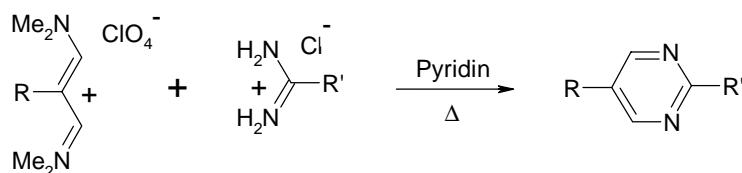
3.2 Lineare Lophin- und Lophin-analoge Verbindungen

3.2.1 Synthesestrategie

Eine häufig angewandte Lophinsynthese geht von 1,2-Aryldiketonen, Aldehyden und Ammoniumacetat in Eisessig aus. Diese Synthese wurde von Davidson^[114] und Mitarbeitern erarbeitet und erlaubt durch Variation des eingesetzten Diketons und der Aldehydkomponente eine Vielzahl an Kombinationen von 2,4,5-substituierter Imidazole.



Die 1,2-Diketone sind über eine Benzoin-Kondensation und anschließende Oxidation zugänglich. Will man das π -System der Imidazole erweitern, kann man entweder in der Synthese direkt größere aromatische Reste einführen oder man bedient sich der in Kapitel 1.4.3 vorgestellten metallkatalysierten Kupplungsmethoden. Eine für Imidazole noch nicht realisierte elegante Synthese für ausgedehnte aromatische Systeme ist die Kondensation von Vinamidiniumsalzen mit Amidinen zu Pyrimidinen.

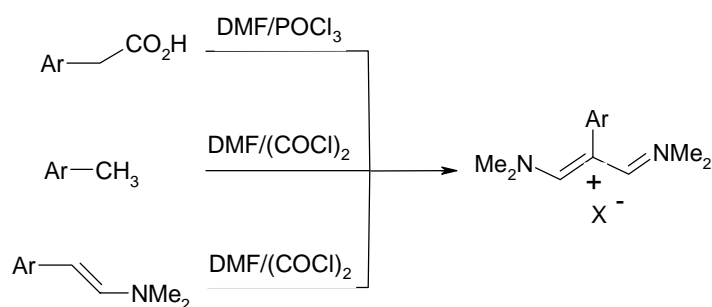


Ein Vorteil dieser Reaktion liegt in der leichten Zugänglichkeit und großen Variationsbreite der Ausgangsverbindungen. Im Zusammenhang mit der Elektrolumineszenz haben Pyrimidin- gegenüber Phenylen-Einheiten darüber hinaus den Vorteil einer höheren Elektronenaffinität. Solche Systeme könnten deshalb zu einer entscheidenden Verbesserung des Elektronentransports beitragen.

Arbeiten von Drefahl und Herma^[115] an Stilbenyl-imidazolen zeigten, dass eine Substitution in 2-Stellung des Imidazols großen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden hat, so dass eine Erweiterung des π -System an dieser Position am sinnvollsten zu sein scheint. Neben den 4,5-Diphenylverbindungen sollen Phenanthro[9,10]imidazole als Vergleichsverbindung untersucht werden. In ihnen sind im Vergleich mit den 4,5-Diphenylverbindungen die beiden Phenylreste fixiert und sollten höhere Photostabilität aufweisen, da *cis*-Stilbene zum Beispiel durch eine Photocyclisation in Phenanthrene überführt werden können^[116].

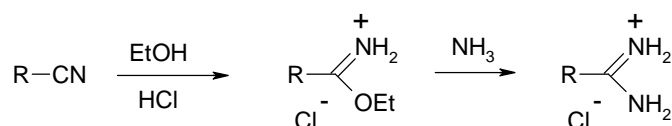
3.2.2 Synthese von Vinamidiniumsalzen und Amidinen

Die Abkürzung „Vinamidiniumsalz^[117]“ steht für „vinyloges Amidiniumsalz“ und bezeichnet die einfachsten Vertreter der Cyaninfarbstoffe. Im allgemeinen lassen sich 2-Aryl substituierte Vinamidiniumsalze aus den entsprechenden Arylessigsäuren über eine Vilsmeier-Haack-Arnold-Formylierung gewinnen. In dieser Reaktion ist das in situ aus Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid in der Kälte hergestellte Vilsmeier-Reagenz *N,N*-Dimethylchlormethaniminium-dichlorphosphat das aktive Agens. Alternativ wird statt Phosphoroxychlorid auch Oxalylchlorid verwendet. Genügend aktivierte Methylgruppen^[118], wie 4-Methylpyridin, und auch substituierte Enamine^[119] führen nach Umsetzung mit Vilsmeier-Reagenz ebenfalls zu Vinamidiniumsalzen.

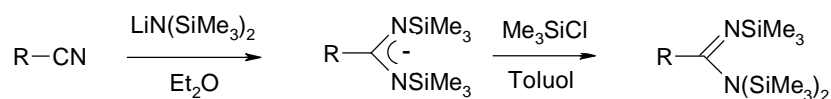


Die hydrolyseempfindlichen Salze können durch geeignete Wahl des Gegenions, z. B. Perchlorat, lagerfähig gemacht werden.

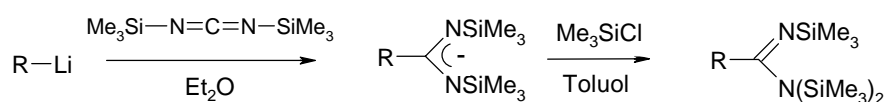
Die gängigsten Synthesemethoden für Amidine gehen von Nitrilen aus. Zu ihnen zählt die Pinner-Reaktion^[120], bei der aus dem Nitril zunächst der Imidoester hergestellt wird. Dieser wird anschließend mit wasserfreiem Ammoniak in das entsprechenden Amidinhydrochlorid überführt.



Die basische Variante der Imidoesterbildung, in der Natriumalkoholate eingesetzt werden, kann nur bei stark akzeptorsubstituierten Nitrilen angewandt werden. Mit der Methode nach Sanger^[121] sind auch Bis- und Trisamidine zugänglich, bei der die Pinner-Reaktion unzureichende Ergebnisse liefert. Hierbei wird das Nitril mit *N*-Lithium-hexamethyldisilazan (LiNSi) in ein Lithiumsalz überführt und anschließend mit Trimethylsilylchlorid silyliert.

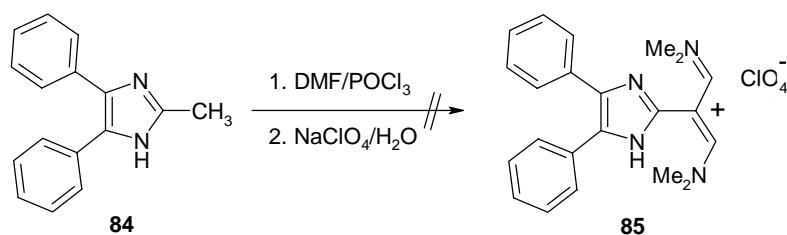


Sterisch gehinderte Nitrile wie 1-Cyanpyren oder 9-Cyananthracen lassen sich aus sterischen Gründen nicht mit LiNSi in die persilylierten Amidine überführen. In diesem Fall gelangt man durch Umsetzung der Organolithiumverbindungen mit *N,N*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und anschließender Silylierung zu den persilylierten Amidinen^[122].



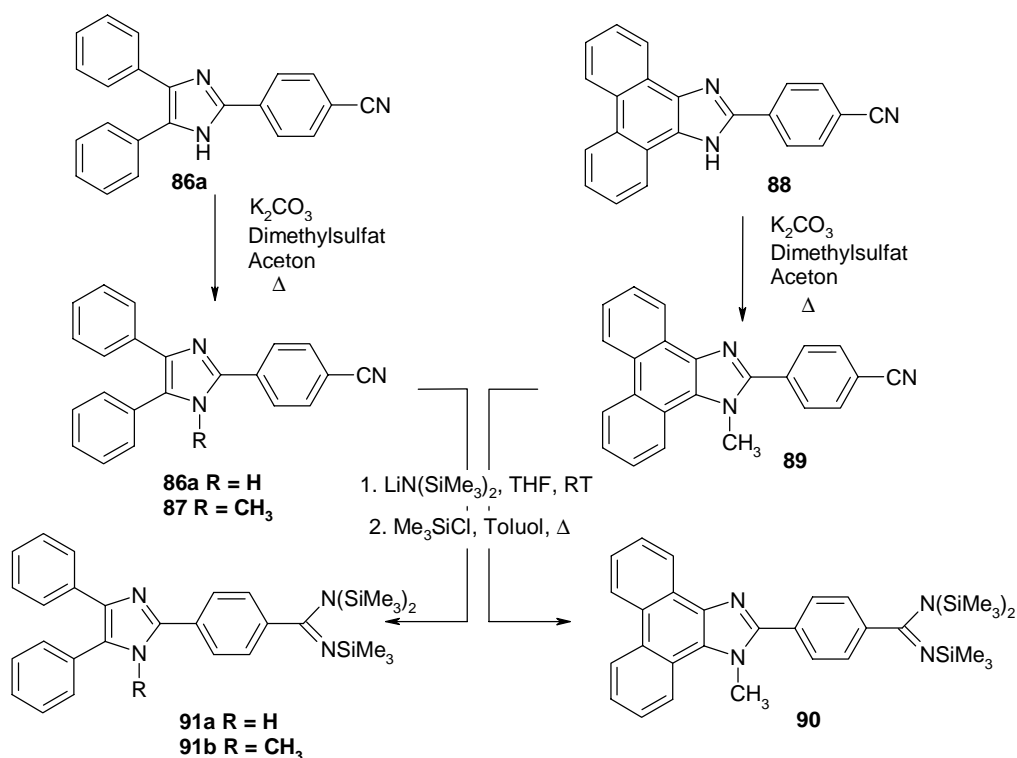
3.2.2.1 Synthese von Amidin 90 und 91

Imidazole zählen zu den elektronenreichen Heteroaromaten, darum müsste die Methylgruppe von Verbindung **84** nach Addition des Vilsmeier-Reagenz an die Stickstoffe ausreichend aktiviert sein, um eine Vilsmeier-Haack-Arnold-Reaktion eingehen zu können. Vorangegangene Versuch in der Diplomarbeit, Verbindung **84**^[114], die durch Umsetzung von Benzil, Acetaldehyd und Ammoniumacetat in Eisessig zugänglich ist, mit dem Vilsmeier-Reagenz in das Vinamidiniumsalz **85** überzuführen, schlugen fehl. Auch der Einsatz des reaktiveren Oxalylchlorids, längere Reaktionszeiten, höhere Temperatur oder der Umweg über das Enamin brachten keinen Erfolg^[123].



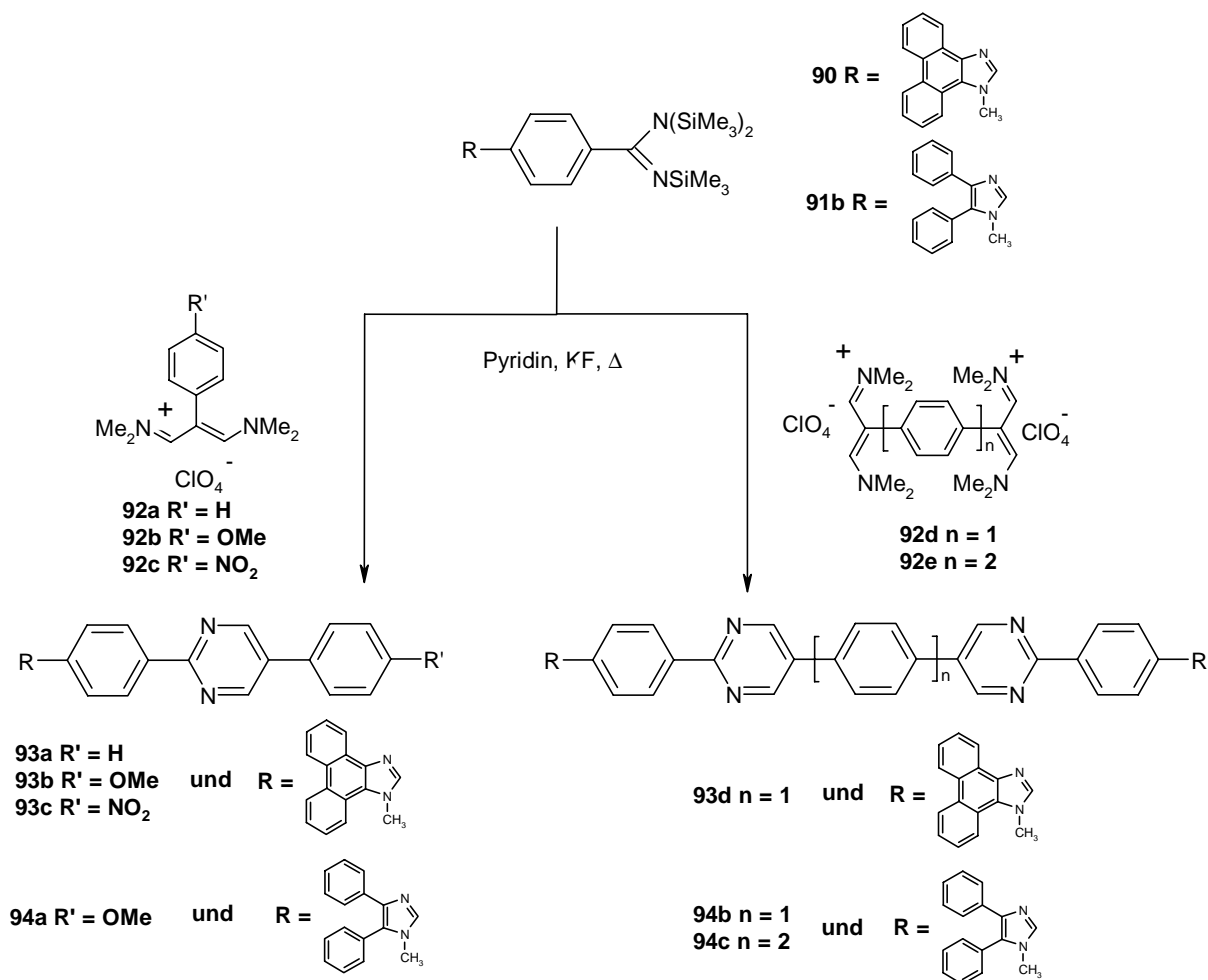
So wurde der umgekehrte Weg gewählt und die Synthese von Amidinen versucht.

Da die Synthese von Amidinen von Nitrilen ausgeht, wurde als Ausgangsmaterial Verbindung **86a**^[124] gewählt. Sie ist leicht über die Umsetzung von Benzil **112a** mit 4-Cyanbenzaldehyd **122** und Ammoniumacetat in Eisessig zugänglich. Sie kann über die Methode nach Sanger mit einem 3-fachen Überschuss an *N*-Lithiumhexamethyldisilazan und mit Trimethylchlorsilan zum Amidin **91a**^[123] umgesetzt werden. Versuche das Lophin-analoge Phenanthro[9,10]-imidazolderivat **88**^[123] über die Methode nach Sanger in das Amidin überzuführen, lieferten unbefriedigende Ergebnisse^[123]. Erst die Methylierung des Stickstoffs ermöglicht die Synthese zum Amidin **90**. Verbindung **88** wird durch Kondensation von 9,10-Phenanthrenchinon **112d** mit 4-Cyanobenzaldehyd **122** und Ammoniumacetat in Eisessig synthetisiert. Die Methylierung von **88** erfolgt mit Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat in Aceton in der Hitze zu **89**. Die Synthese zum Amidin **90** gelingt mit einem 3-fachen Überschuss an *N*-Lithiumhexamethyldisilazan und Trimethylchlorsilan. Ebenso kann Verbindung **86a** mit Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat zu **87** methyliert werden. Verbindung **87** kann problemlos zum Amidin **91b** umgesetzt werden.



3.2.3 Umsetzung der Amidine **91b** und **90** mit Vinamidiniumsalzen

Die Kondensation von Amidinen mit Vinamidiniumsalzen zu Pyrimidinen eignet sich nicht nur zum systematisch Aufbau große aromatische Systeme, sondern auch durch den Einsatz von bifunktionellen Vinamidiniumsalzen oder Amidinen zur Dimerisierung der Grundkörper. So kann Amidin **91b**, das ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt wurde, sowohl mit dem Vinamidiniumsalzen **92b**^[125] als auch mit dem Phenylenbisvinamidiniumsalz **92d**^[126] und dem Biphenyldiylbisvinamidiniumsalz **92e**^[126] zum Pyrimidin **94a** bzw. zu den Dipyrimidinen **94b** und **94c** umgesetzt werden. Die Kondensation erfolgt in Pyridin unter Zusatz von Kaliumfluorid bei 110 °C. Während sich **94a** durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol reinigen lässt und in farblosen polymorphen Kristallen anfällt, nimmt die Löslichkeit von **94b** und **94c** stark ab. Verbindung **94b** fällt aus dem hochsiedenden Dimethylsulfoxid als gelbes Pulver aus. Dipyridimidin **94c** ist so schwer löslich, dass es nur noch durch Digerieren im heißen Dimethylsulfoxid gereinigt werden kann. Ebenso kann das Amidin **90** problemlos mit den Vinamidiniumsalzen **92a,b,c**^[125] und **92d** zur Reaktion gebracht werden. Die Phenanthroimidazolpyrimidine **93a,b** lassen sich aus Dimethylsulfoxid umkristallisieren und bilden farblose Kristalle. Verbindung **93c** kristallisiert aus Pyridin in zwei Modifikationen. Beim schnell Abkühlen der Lösung erhält man ein rotes Pulver, beim langsamen Abkühlen isoliert man ein gelbes Pulver. Die beiden Modifikationen lassen sich durch Verreiben oder Trocknen nicht ineinander überführen, so dass Lösungsmiteleinlagerungen im Kristall ausgeschlossen werden können. Ähnliche Beobachtungen machten Sakaino^[127] an 4,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-2-(4-nitrophenyl)imidazol. Kristallisiert man 4,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-2-(4-nitrophenyl)imidazol aus einem Wasser-Essigsäure Gemisch um, fällt es in gelb-orangen Kristallen als Imidazolylacetat aus. Beim Erhitzen über 100 °C erfährt es durch den Verlust von Essigsäure eine irreversible Farbveränderung nach Rot. Wird 4,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-2-(4-nitrophenyl)imidazol aber aus Benzol umkristallisiert, erhält man orange-gelbe Kristalle. Sakaino führt den Farbunterschied ein und der selben Verbindung auf verschiedene Strukturen im Festkörper zurück, verursacht entweder durch einen intermolekularen Charge-Transfer-Komplex zwischen dem Imidazolring und der *p*-Nitrogruppe oder durch Assoziation des planaren Moleküls. Das dimere Imidazol **93d** kann wie **94c** nur durch Digerieren in heißem Dimethylsulfoxid gereinigt werden.



3.2.3.1 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von 87, 89, 93 und 94

Die UV/VIS-Absorptionsspektren der Verbindungen **87** und **94a-c** zeigen breite Elektronenbanden ohne Schwingungsstruktur. Das längstwellige Absorptionsmaximum von **87** liegt in Dimethylsulfoxid bei 336 nm (siehe Tab. 12). Dagegen ist die durch Pyrimidineinheit erweiterte Verbindung **94a** um 12 nm bathochrom verschoben. Betrachtet man die dichromophoren Systeme wie **94b** verschiebt sich die längstwellige Bande nochmals um 15 nm auf 363 nm bathochrom. Verlängert man die Brücke zwischen den Imidazoleinheiten um einen weiteren Phenylring hat es keine weitere Auswirkung auf die Verschiebung der längstwelligen Bande, wie man am Absorptionsspektrum von **94c** erkennen kann. Die Verbindungen zeigen beim Übergang in ein weniger polares Lösungsmittel wie Toluol eine schwache Solvatochromie. Die längstwellige Bande des Nitril **87** und der Pyrimidinyl-substituierten dichromophoren Imidazole **94b** und **94c** wird beim Übergang von Toluol zu Dimethylsulfoxid um 3 nm (260 cm⁻¹) bzw. 1 nm (70 cm⁻¹) hypsochrom

verschoben. Die Bande des Imidazols **94a** erfährt dagegen eine bathochrome Verschiebung von 5 nm (410 cm^{-1}).

Tab. 12: längstwellige UV/VIS-Absorptionsmaxima der Verbindungen **87**, **89**, **93a-c** und **94a-d** in Dimethylsulfoxid, Toluol und Trifluoressigsäure

UV/VIS λ_{max} [nm] (ϵ)	Verbindung								
	87	89	93a	93b	93c	93d	94a	94b	94c
DMSO	336 (53030)	365 (17580)	368 (27050)	367 (38600)	372 (33410)		348 (39980)	363 (71880)	362
Toluol	339 (14000)	366 (19080)	370 (31120)	368 (6615)	382 (2681)		343 (39980)	364	363
TFA	305 (16010)	345 (13460)	364 (26260)	370 (29580)	365 (21140)	370 (31690)	351 (30300)	357 (59030)	374 (74640)

Die in Trifluoressigsäure aufgenommenen Elektronenspektren der Verbindungen **87** und **94a-c** verstärken diesen Effekt. Verbindung **87** und **94b** weisen eine negative Solvatochromie von 34 nm (3280 cm^{-1}) bzw. 7 nm (530 cm^{-1}) beim Übergang von Toluol zur Trifluoressigsäure auf, Verbindung **94a** und **94c** eine positive Solvatochromie von 8 nm (660 cm^{-1}) bzw. 11 nm (810 cm^{-1}). Auffällig ist hierbei das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen **94b** und der um eine Phenyleinheit erweiterten Verbindung **94c**. Dies könnte auf eine Bildung von J-Aggregaten der Verbindung **94c** zurückzuführen sein. Die Verbreiterung der Absorptionsbande von **94c** im Vergleich mit **94b** zusätzlich zur bathochromen Verschiebung um 11 nm könnte ein Hinweis für Aggregatbildung sein (siehe Abb. 36).

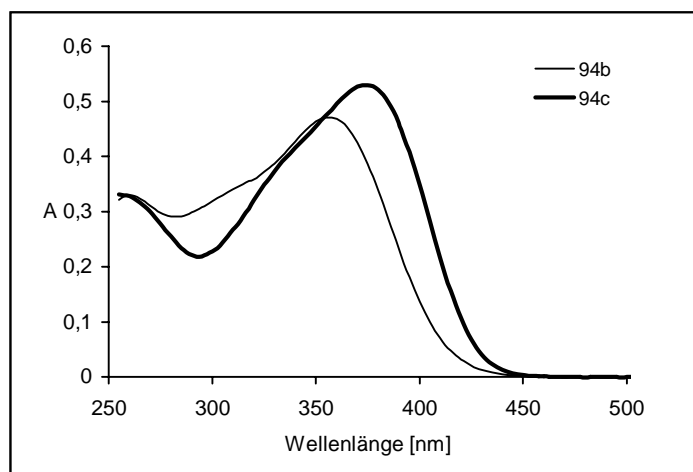
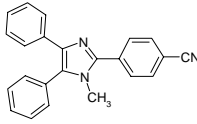
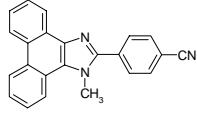
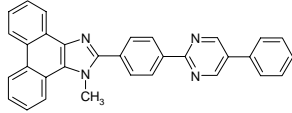
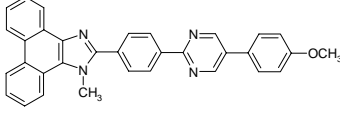
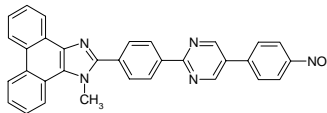
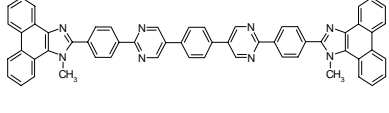
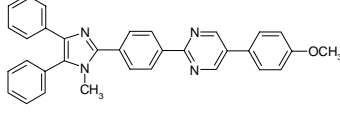
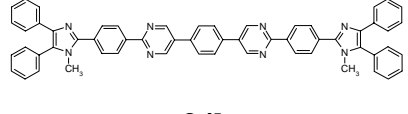
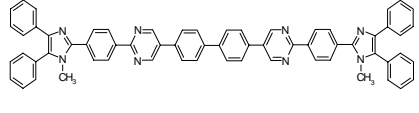


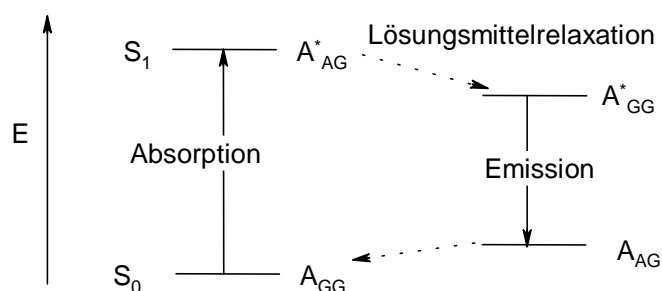
Abb. 36: UV/VIS-Absorptionen der Verbindungen **94b** und **94c**

Der in Trifluoressigsäure gemessene spektrale Absorptionskoeffizient der längstwelligen Bande von **87** liegt bei 16010 und vergrößert sich durch Erweiterung des Systems wie bei **94a** auf 30300. Durch annähernde Verdoppelung von **94a** auf **94b** verdoppelt sich der Absorptionskoeffizient auf 59030 und ist für Verbindung **94c** im Vergleich mit **94b** um 26 % größer bei 74640. Dieser Effekt kann auf die zusätzliche Phenyleinheit zurückgeführt werden. Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen **87** und **94a-c** weisen in Dimethylsulfoxid eine strukturlose Bande auf. Sie liegt bei 434 nm für Verbindung **87** und je nach Größe des Systems bei 474 nm für **94a** und bei 507 nm für **94b**. Nur Verbindung **94c** emittiert trotz größerem π -System als **94b** kürzerwellig bei 501 nm (siehe Tab. 13). Damit errechnen sich außerordentlich große Stokes-Verschiebungen von 6720 cm^{-1} bis 7820 cm^{-1} . Die zum einen auf eine Planarisierung des Moleküls im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Eine Röntgenstruktur von **86**^[123] belegt die Verdrillung im Grundzustand. Die Phenylreste in Position 4 und 5 sind um 28° und um 37° aus der Ebene des Imidazolrings herausgedreht, der Phenylrest in Position 2 nur um 15° . Man kann davon ausgehen, dass sterische Effekte für die Nichtplanarität verantwortlich sind und sie somit nicht nur in der Kristallpackung sondern auch in Lösung vorliegt. Die Richtigkeit dieser Annahme bestätigen die Stokes-Verschiebungen der Phenanthroimidazole **89** und **93b**. Hier sind die Phenylringe fixiert und planarisiert und die Stokes-Verschiebungen um 31 bzw. 26 % kleiner als die der vergleichbaren phenylsubstituierten Verbindungen **87** und **94a**. Zum anderen kann die Lösungsmittelrelaxation für die große Stokes-Verschiebung verantwortlich sein. Allgemein besitzen aromatische Verbindungen im Grundzustand ein Dipolmoment und werden von Lösungsmittelmolekülen solvatisiert (A_{GG}). Wird das Molekül angeregt verändert sich das Dipolmoment (im allgemein wird es größer) und damit wird die Solvathülle um das Molekül aus dem Gleichgewicht gebracht (A^*_{AG}). Die Solvathülle kann sich aber innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes reorientieren, Lösungsmittelrelaxation, und stabilisiert somit besser den angeregten Zustand und bewirkt eine energetische Absenkung des angeregten Zustands (A^*_{GG}). Kehrt das Molekül in den Grundzustand zurück, verändert sich wiederum das Dipolmoment und bringt die Solvathülle des angeregten Zustands aus dem Gleichgewicht und bewirkt eine energetische Anhebung des Grundzustands (A_{AG}). Aus diesem Zustand kann das Molekül durch Lösungsmittelrelaxation in den Grundzustand zurückkehren (siehe Schema 4). Dieser Energieverlust macht sich in einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums bemerkbar und somit auch in einer Vergrößerung der Stokes-Verschiebung.

Tab. 13: UV/VIS-Absorption, Emission, Stokes-Verschiebung der Verbindungen **87**, **89**, **93a-d** und **94a-c** in DMSO; Fluoreszenz in Toluol, Chloroform; Festkörperfluoreszenz (FK) und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform.

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ)	FL [nm]	SS [cm ⁻¹]	FL [nm] Toluol	FL [nm] CHCl ₃	FL [nm] (FK)	Φ (%)
 87	336 (53030)	434	6720	406	418	445	68
 89	365 (17580)	440	4670	407 419	424	456	100
 93a	368 (27050)	479	6290	427 441	449	461	91
 93b	367 (38600)	463	5650	441	444	459	95
 93c	372 (33410)	472	5690	—	431	—	1
 93d	370* (31690)	498	—	441	455	515	—
 94a	348 (39980)	474	7630	426	443	436	88
 94b	363 (71880)	507	7820	437	462	447	—
 94c	362	501	7660	433	455	505	—

* TFA



Schema 4: vereinfachtes Schema der Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz, E Energie, S_0 Grundzustand, S_1 angeregter Zustand, A_{GG} Molekül im Grundzustand mit Solvathülle im Gleichgewicht, A^*_{AG} Molekül im angeregten Zustand mit Solvathülle aus dem Gleichgewicht, A^*_{GG} Molekül im angeregten Zustand mit Solvathülle im Gleichgewicht, A_{AG} Molekül im Grundzustand mit Solvathülle aus dem Gleichgewicht

Je polarer das Molekül im angeregten Zustand ist, desto stärker wird es durch polare Lösungsmittel stabilisiert und der angeregte Zustand energetisch abgesenkt. Die Folge sind eine große bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima und eine große Stokes-Verschiebung, die von der Polarität des Lösungsmittels abhängen. Beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel nimmt demnach die Emissionsenergie ab und die Emissionsbande wird bathochrom verschoben. Die Emissionsspektren der Verbindungen **87** und **94a-c** weisen eine starke positive Solvatochromie auf. So verschiebt sich das Emissionsmaximum der Verbindung **94b** beim Übergang von Toluol zu Dimethylsulfoxid um 70 nm (3150 cm^{-1}) bathochrom (siehe Abb. 37), für Verbindung **94c** um 68 nm (3130 cm^{-1}) und für die Moleküle **94a** und **87** um 48 nm (2370 cm^{-1}) und 28 nm (1580 cm^{-1}).

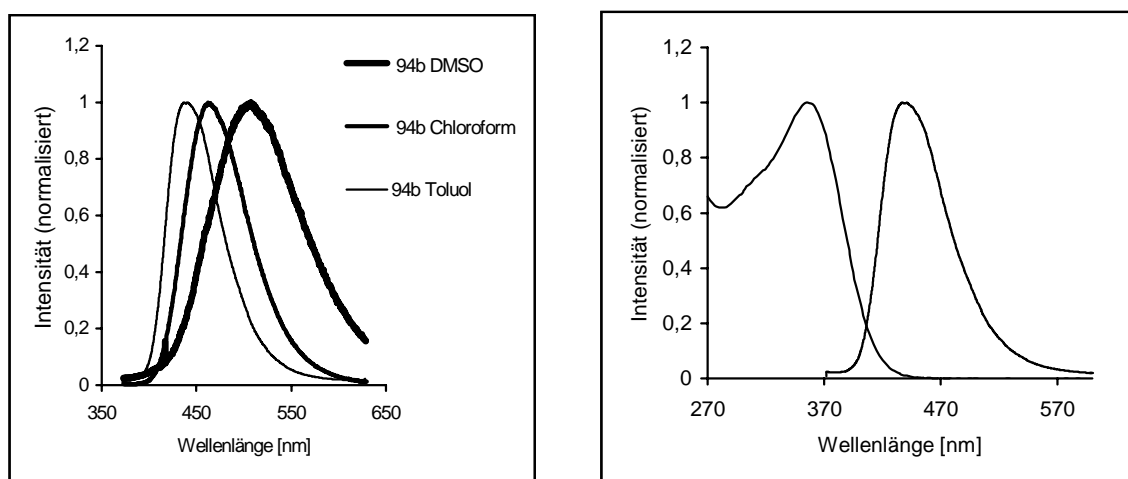


Abb. 37: Emission von **94b** in Toluol, Chloroform und Dimethylsulfoxid (linkes Bild); Absorption und Emission von **94b** in Toluol (rechtes Bild)

Für Verbindung **87** konnte in Chloroform eine Fluoreszenzquantenausbeute von 68 % bestimmt werden, die sich bei Verbindung **94a** auf 88 % steigert. Zusätzlich zur Fluoreszenz

in Lösung kann man für die Verbindungen **87** und **94a-c** ausgeprägte Festkörperfluoreszenz feststellen.

Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren der Phenylimadazole zeigen die der Phenathroimidazole **89** und **93a,b,d** mit Ausnahme von **93c** strukturierte Elektronenbanden. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima in Dimethylsulfoxid liegen ungefähr im gleichen Bereich zwischen 365 nm und 372 nm für das Nitril **89** und für die Pyrimidinyl-substituierten **93a-c**. Gegenüber den Phenylimidazolen sind sie somit um 29 nm (Verbindung **78**, **89**) bzw. 19 nm (Verbindung **94a**, **93b**) bathochrom verschoben und reagieren auf eine Vergrößerung des Systems mit einer kleineren Rotverschiebung. Beim Übergang von Toluol zu Dimethylsulfoxid (siehe Tab. 12) zeigen sie eine schwache negative Solvatochromie von 1 (70 cm⁻¹) bis 10 nm (700 cm⁻¹), die für Verbindung **93c** am stärksten ausgeprägt ist. Beim Wechsel zu Trifluoressigsäure verschwindet im Absorptionsspektrum die Strukturierung der Elektronenbanden mit Ausnahme der Verbindung **89**. Der Lösungsmittelwechsel Toluol Trifluoressigsäure bewirkt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Verbindungen **89** und **93a,c** von 6 nm (440 cm⁻¹) bis 21 nm (1160 cm⁻¹) und eine bathochrome Verschiebung für **93b** um 2 nm (140 cm⁻¹). Die spektralen Absorptionskoeffizienten liegen etwas unter den Werten der phenylsubstituierten Imidazole **87** und **94a-c** bei 13460 bis 31690 und steigen mit wachsender Molekülgröße. Die Verdopplung der Chromophore der Verbindung **93a** auf **93d** bewirkt im Bezug auf den spektralen Absorptionskoeffizienten keinen additiven sondern einen unteradditiven Effekt von 26260 (**93a**) auf 31690 (**93d**), der auf eine Excitonenkopplung hinweisen könnte. Auch die Emissionsbanden der Verbindungen **89** und **93a-d** weisen eine Solvatochromie auf.

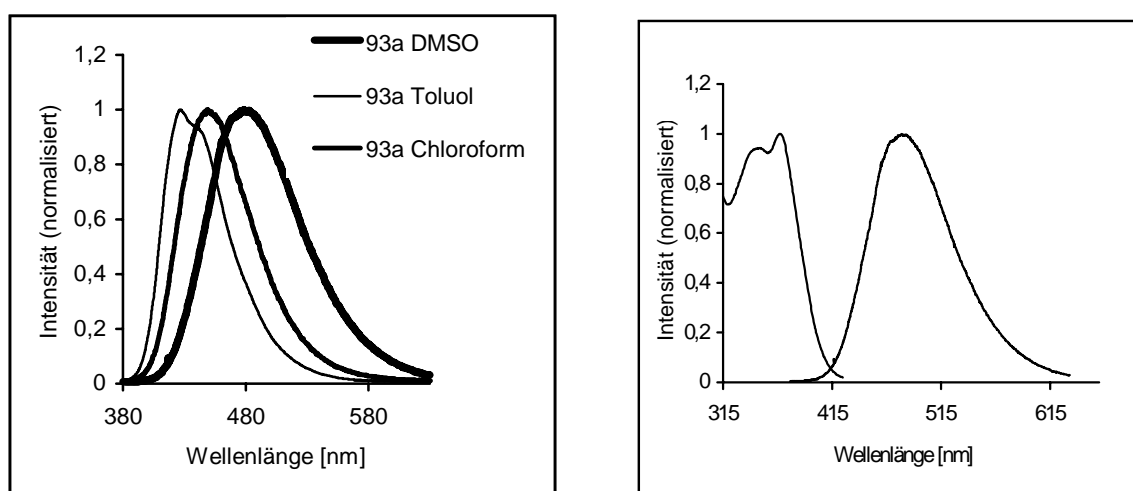


Abb. 38: Emission von **93a** in Toluol, Chloroform und Dimethylsulfoxid (linkes Bild); Absorption und Emission von **93a** in Dimethylsulfoxid (rechtes Bild).

Beim Übergang von Toluol zu Dimethylsulfoxid verschieben sich die Maxima um 22-57 nm ($1070\text{-}2590\text{ cm}^{-1}$) bathochrom. Die Fluoreszenzmaxima von **89** und **93b** liegen in Dimethylsulfoxid bei 440 nm und 463 nm, im Vergleich mit **87** bedeutet es eine leichte bathochrome und für **94a** eine hypsochrome Verschiebung (siehe Tab. 13). Die daraus resultierenden kleineren Stokes-Verschiebungen gegenüber den phenylsubstituierten Imidazolen **87** und **94a-c** wurden bereits weiter oben im Text erläutert. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden in Chloroform gegen Perylen als Standard ermittelt und liegen mit Ausnahme von Verbindung **93c** bei 91-100 %. Die gegenüber den phenylsubstituierten Imidazolen **87** und **94a** höheren Fluoreszenzquantenausbeuten der Phenanthroimidazole **89** und **93b** sind unter anderem darauf zurückzuführen, dass durch die Verknüpfung der beiden Phenylringe deren Torsionsschwingungen unmöglich sind und somit ein strahlungsloses Abfließen der Anregungsenergie erschwert ist. Dies macht sich in der Fluoreszenzquantenausbeute bemerkbar. Verbindung **93c** bildet die Ausnahme in der Verbindungsreihe und fluoresziert nur sehr schwach. Die geringe Fluoreszenzquantenausbeute von 1 % ist auf die Nitrogruppe zurückzuführen, die durch Prädissoziation zur strahlungslosen Deaktivierung der Anregungsenergie und somit zur Fluoreszenzlöschung beiträgt. Die Verbindungen **89** und **93a,b,d** zeigen auch kräftige Festkörperfluoreszenz.

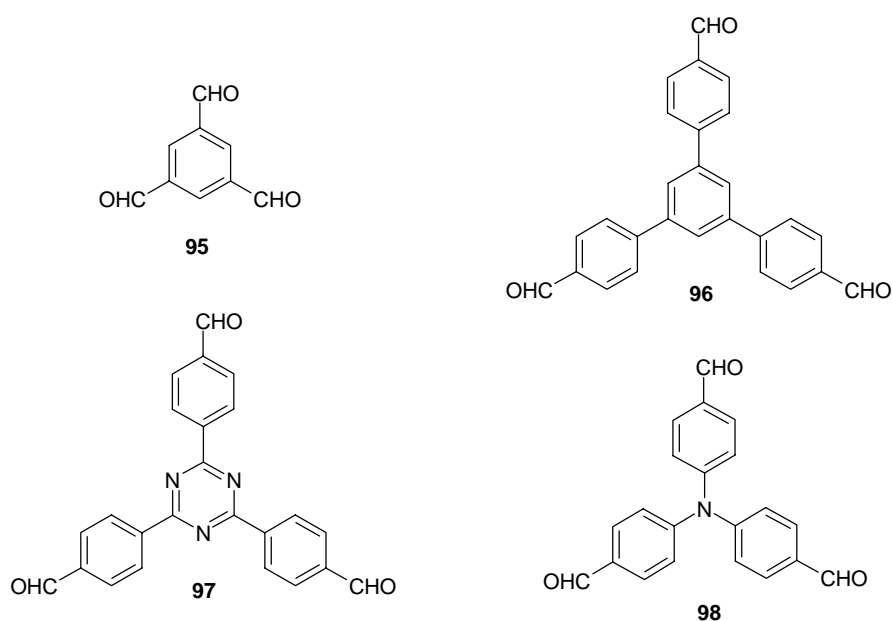
Die Substanzklassen **93** und **94** eignen sich gerade wegen ihrer außerordentlich großen Stokes-Verschiebungen, ihren sehr guten Fluoreszenzquantenausbeuten und ihrem großen Solvatochromieumfang als Fluoreszenzfarbstoffe. Neben Molekülmodifikation kann durch die Wahl des Lösungsmittel (polar oder unpolar) die Emissionswellenlänge und somit die Farbe des Fluoreszenzfarbstoffs variiert werden. Die große Stokes-Verschiebung garantiert eine geringe Reabsorption, da die Absorptionsbande und die Emissionsbande kaum überlappen (siehe Abb. 37, Abb. 38). Photostabilitätsmessungen (siehe Kapitel 1.4.1.3) der Verbindungen **93b** und **94a** in Silikonöl, die in Zusammenarbeit mit der Firma LUMATEC durchgeführt wurden, ergaben, dass sich Verbindung **94a** nach anfänglich kräftig blauen Leuchten schon nach fünf Stunden zersetzt. Verbindung **93b** dagegen leuchtet vier Tage, so dass die Phenanthroimidazole wie erwartet photochemisch stabiler sind und sich trotz etwas kleinerer Stokes-Verschiebung besser als Fluoreszenzfarbstoffe in Lösung eignen.

3.3 Sternförmige Lophin- und Lophin-analoge Verbindungen

3.3.1 Synthesestrategie

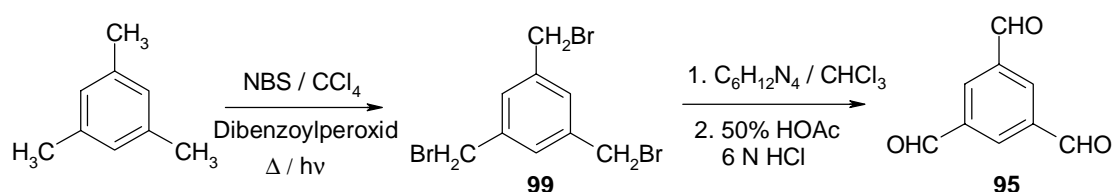
Sternförmigen Verbindungen dienen unter anderem als Modellverbindungen für Elektronen- und Energietransferprozesse in biologischen Systemen, da an ihnen elektronische Wechselwirkung der Untereinheiten untersucht werden können. Darüber hinaus überzeugen Systeme mit dreizähliger Symmetrie sogenannte „Oktupole“ in der NLO mit großen β -Werten im Vergleich zu ihren monomeren Untereinheiten bei etwa gleicher Absorptionswellenlänge. Basisbaustein für sternförmige Verbindungen sind unter anderem 1,3,5-substituierte Benzole oder substituierte Triphenylamine oder Derivate des Tetraphenylmethans. Trichromophore Verbindungen, die über so eine Zentraleinheit verknüpft sind, erfahren minimale sterische Hinderung und π -Konjugation. Die Folge dieser Anordnung ist, dass die trimeren Verbindungen im gleichen Bereich wie die Monomeren absorbieren, aber größere Absorptionskoeffizienten aufweisen.

Die Synthese der sternförmig angeordneten Imidazole kann wie die Synthese der monomeren Imidazole durch Kondensation eines 1,2-Diketons mit einer Aldehydkomponente und Ammoniumacetat in Eisessig erfolgen. Als Aldehydkomponente kommt allerdings ein Trialdehyd zum Einsatz. Bei sternförmig angeordneten Imidazolen bildet dieser Aldehyd das Brückenmolekül zwischen den einzelnen Imidazoluntereinheiten. Die Aldehyde werden so gewählt, dass sowohl der Einfluss der Länge des Spacers als auch der Einfluss von elektronenreichen und elektronenarmen Brückenmolekülen studiert werden kann. Die Trialdehyde **95-98** erfüllen diese Voraussetzungen.

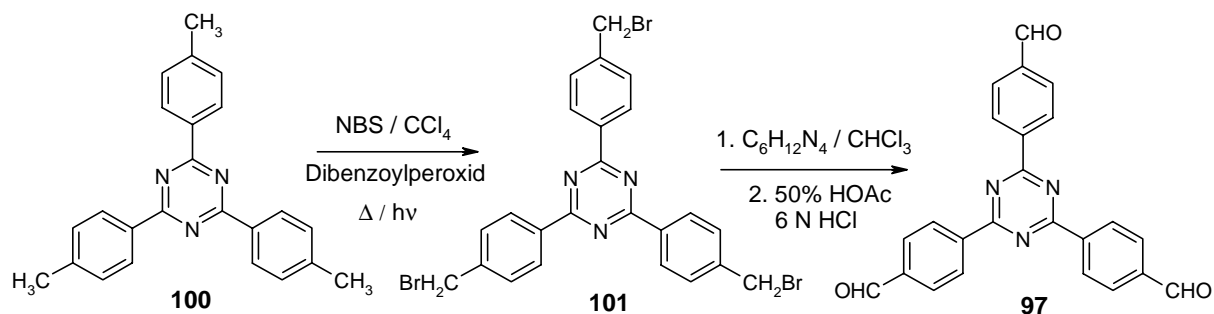


3.3.2 Synthese der Aldehyde **95**, **96**, **97** und **98**

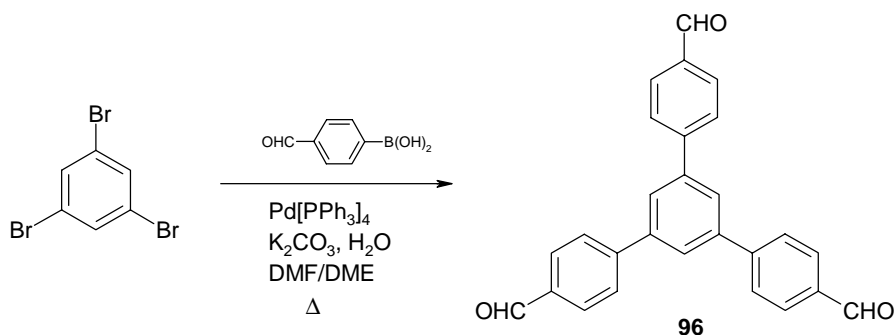
1,3,5-Triformylbenzol **95** wurde nach einer etwas abgewandelten Synthesevorschrift von Ried und Königstein^[128] hergestellt. Durch dreifach Bromierung von Mesitylen mit einer äquivalenten Menge *N*-Bromsuccinimid unter Zusatz von Dibenzoylperoxid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff kann 1,3,5-Tris-brommethylbenzol **99** synthetisiert werden. Das Reaktionsgemisch wurde währenddessen mit einer Hg-Dampflampe belichtet. Verbindung **99** wurde ungereinigt über das Sommelet-Verfahren^[35] mit Hexamethylentetramin in Chloroform und nachfolgender hydrolytischer Spaltung des entstandenen quartären Ammoniums Salzes zu **95** umgesetzt. Verbindung **95** kann säulenchromatographisch gereinigt werden.



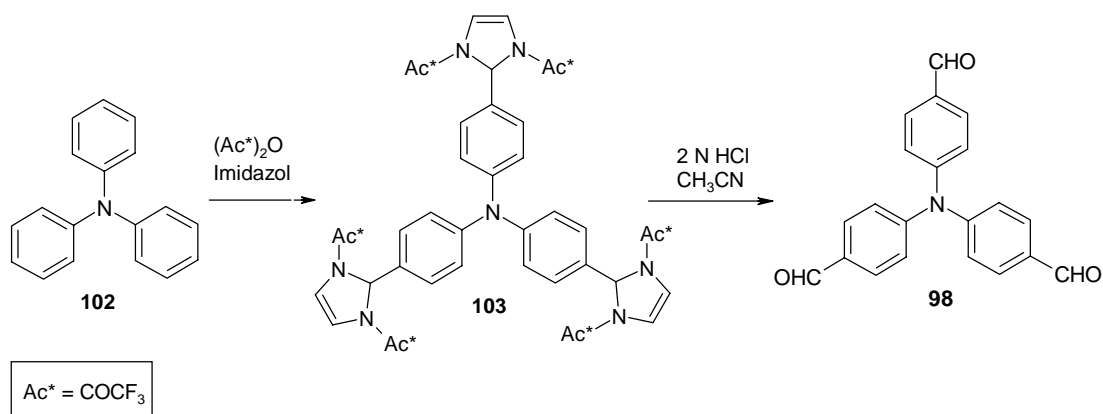
Ebenso kann der Trialdehyd **97** nach Meier^[129] durch Seitenkettenbromierung von Verbindung **100** zur Brommethylverbindung **101** und anschließende Umsetzung mit Hexamethylentetramin sowie hydrolytische Spaltung synthetisiert werden.



Verbindung **96** wurde von Weber^[130] durch Lithiierung von 1,3,5-Tris-(4-bromphenyl)benzol anschließender Umsetzung mit *N*-Formylpiperidin und saurer Hydrolyse hergestellt. Hier wurde aber ein anderer Syntheseweg gewählt. 1,3,5-Tribrombenzol kann unter Suzukibedingungen mit 4-Formylphenylboronsäure, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und wässriger Kaliumcarbonatlösung als Base in einem Gemisch aus Dimethylformamid und 1,2-Dimethoxyethan zum Trialdehyd **96** umgesetzt werden. **96** lässt sich durch Umkristallisieren aus Nitromethan reinigen.



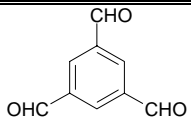
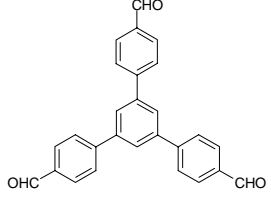
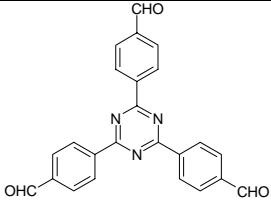
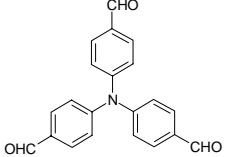
Wagner^[131] gelang es erstmals in guten Ausbeuten das dreifach formylierte Triphenylamin **98** zu synthetisieren. Nachdem er mit der Vielsmeier-Haack Formylierung^[32] von Triphenylamin nur zum einfach formylierten Produkt gelangte, bediente er sich der Aldehydsynthese nach Bergman^[33]. Triphenylamin **102** lässt sich mit drei Äquivalenten Imidazol/Trifluoressigsäureanhydrid zu dem Trisimidazolin **103** umsetzen. Die Spaltung von **103** in saurer Lösung liefert dann den Trialdehyd **98** in guten Ausbeuten.



3.3.2.1 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von 95-98

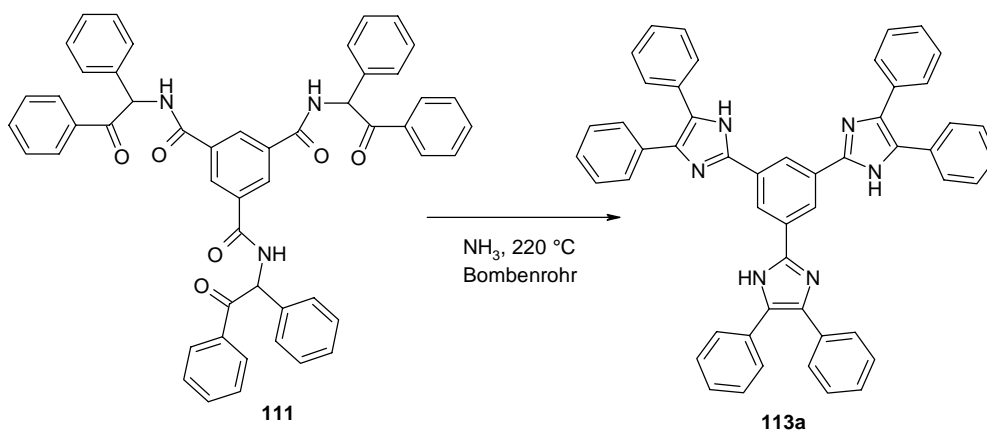
Der Aldehyd **95** absorbiert schwach bei 312 nm mit einem Absorptionskoeffizienten von 678. Das längstwellige Absorptionsmaximum des um drei Pheneinheiten erweiterte System **96** liegt bei 294 nm. Während **95** keine Fluoreszenz aufweist, kann man für **96** eine Emissionsbande bei 358 nm feststellen. Gegenüber **96** absorbiert der Triazintrialdehyd **97** etwas kürzerwellig bei 288 nm. Das Emissionsmaximum von **97** ist aber im Vergleich mit **96** bathochrom auf 379 nm verschoben. Die daraus resultierende Stokes-Verschiebung für **97** liegt bei 8330 cm⁻¹ und ist um 2250 cm⁻¹ größer als die von Verbindung **96**. Verbindung **98** mit einem Donor als Zentraleinheit absorbiert gegenüber **95**, **96** und **97** am weitesten bathochrom verschoben bei 374 nm, emittiert bei 463 nm und weist in der Reihe der Trialdehyde die kleinste Stokes-Verschiebung von 5140 cm⁻¹ auf.

Tab. 14: UV/VIS-Absorption, Emission und Stokes-Verschiebung von **95**, **96**, **97** und **98** in DMSO

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ)	FL [nm]	SS [cm^{-1}]
 95	312 (678)	—	—
 96	294 (60750)	358	6080
 97	288 (64570)	379	8330
 98	374 (44690)	463	5140

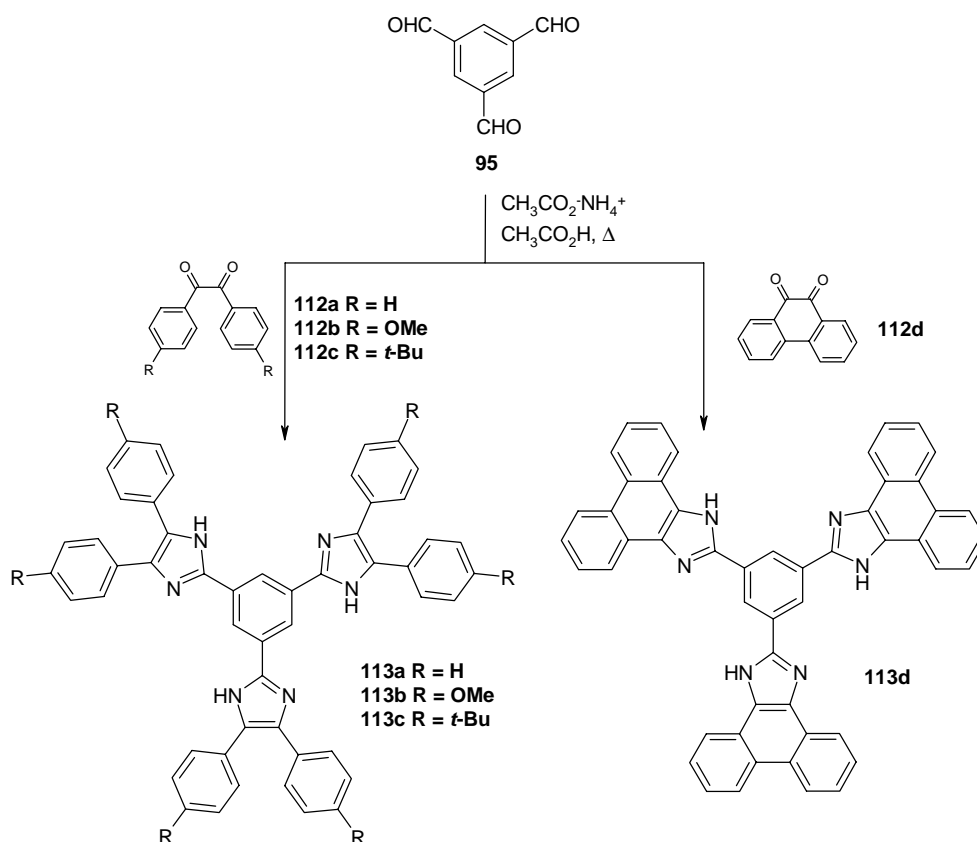
3.3.3 Umsetzung von **95** mit den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrenchinon **112d**

Das Triimidazol **113a** wurde erstmals 1973 von Schneiders^[132] durch Umsetzung von *N,N',N''*-Tridesyltrimesinsäuretriamid **111** und Ammoniak im Bombenrohr bei 220 °C hergestellt.



Der Syntheseweg über den Trialdehyd **95** und Benzil **112a** führt ebenso zum Zielmolekül **113a** und eröffnet durch Wahl des Diketons den Weg zu einer Vielzahl an Triimidazolen. Die Diketone wurden unter dem Aspekt der Löslichkeit, des Donorcharakters und der Photostabilität ausgewählt. Verbindung **95** wurde mit Benzil **112a**, 4,4'-Dimethoxybenzil

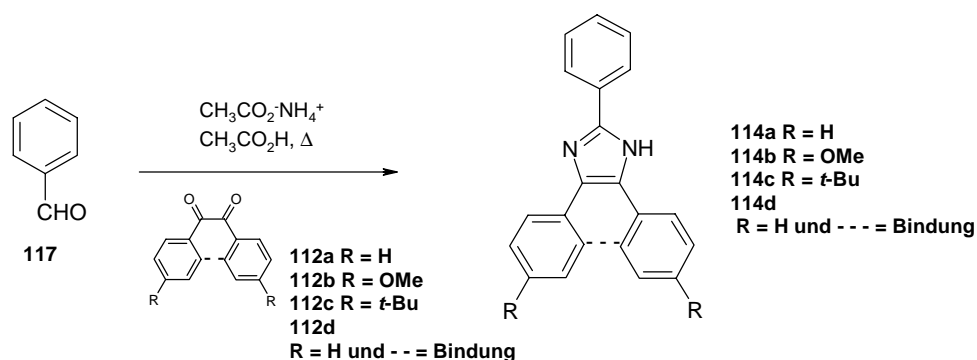
112b, 4,4'-Di-*t*-Butylbenzil **112c** und Phenanthrenchinon **112d** mit einem Überschuss an Ammoniumacetat in Eisessig zu den Triimidazolen **113a,b,c** und **113d** umgesetzt.



Die Verbindungen **113b** und **113c** sind so gut löslich, dass sie säulenchromatographisch gereinigt werden können, während **113a** und **113d** nur durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dimethylsulfoxid gereinigt werden können. Alle vier Verbindungen fallen als farblose Pulver an.

Das Massenspektrum von Verbindungen **113b** weist im Gegensatz zu den anderen Verbindungen **113a,c** und **113d** neben dem Molekül-Ionenpeak einen um $m/z = 14$ höheren Massenpeak auf, der auf eine Übertragung einer Methylgruppe von den Methoxygruppen auf das N-H des Imidazols zurückzuführen ist^[133].

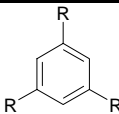
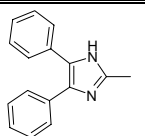
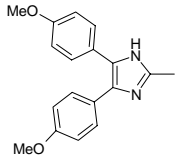
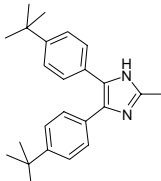
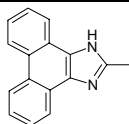
Als Vergleich wurden die monochromophoren Verbindungen **114a**^[124], **114b**^[127], **114c** und **114d**^[134] nach der Synthesevorschrift von Davidson synthetisiert.



3.3.3.1 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von 113a-d und 114a-d

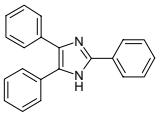
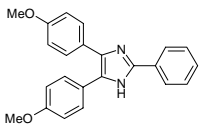
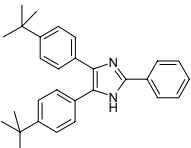
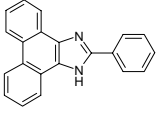
Das Absorptionsmaximum von **113a** liegt in Dimethylsulfoxid bei 319 nm. Durch Substitution mit *t*-Butylgruppen wie bei **113c** wird das Maximum um 4 nm auf 323 nm und durch Substitution mit Methoxygruppen wie bei **113b** um 15 nm auf 334 nm bathochrom verschoben (siehe Tab. 15). Verbindung **113d** absorbiert noch längerwellig bei 372 nm. Bis auf Verbindung **113d** weisen alle Verbindungen eine negative Solvatochromie auf. Beim Übergang von Chloroform zu Dimethylsulfoxid werden die Maxima um 5-12 nm ($480-1100\text{ cm}^{-1}$) hypsochrom verschoben. Gegenüber den monochromophoren Verbindungen **14a,c** und **114d** (siehe Tab. 16) verschieben sich die Absorptionsmaxima der trichromophoren Verbindungen **113a,c** und **113d** wie erwartet nur geringfügig um 7-9 nm bathochrom. Hier stellen die Verbindungen **113b** und **114b** eine Ausnahme dar, ihre Absorptionsmaxima differieren um 24 nm.

Tab. 15: UV/VIS-Absorption von **113a-d** in Chloroform und DMSO, Emission und Stokes-Verschiebung in DMSO und Chloroform; Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform

							
R =	UV/VIS λ_{max}	FL	SS	UV/VIS	FL	SS	Φ
	[nm] (ϵ) DMSO	[nm] DMSO	[cm^{-1}] DMSO	λ_{max} [nm] CHCl ₃	[nm] CHCl ₃	[cm^{-1}] CHCl ₃	(%) CHCl ₃
 113a	319 (64210)	397	6150	324	399	5800	—
 113b	334 (64050)	415	5840	343	423	5510	7
 113c	323 (78680)	404	6200	335	408	5340	14
 113d	372 (78750)	402	2000	370	406	2390	16

Zum Vergleich

Tab. 16: UV/VIS-Absorption, Emission und Stokes-Verschiebung in DMSO von **114a-d**

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ)	FL [nm]	SS [cm^{-1}]
 114a	311 (26400)	388	6380
 114b	310 (21970)	398	7130
 114c	314 (26430)	385	5870
 114d	365 (11530)	392	1960

Die Absorptionskoeffizienten der trichromophoren Verbindungen **113a,b** und **113d** (64210, 64050 und 78680) bleiben bis auf den von **113d** etwas unter dem dreifachen Wert der monochromophoren Verbindungen **114a,b** und **114c** (26400, 21970 und 26430). Der Absorptionskoeffizient von **113d** liegt bei 78750 und ist fast achtmal so groß wie der Wert der monochromophoren Verbindung **114d** (11530).

Die Emissionsmaxima von **113a,b,c** und **113d** liegen in Dimethylsulfoxid im Bereich von 397-415 nm. Damit errechnen sich sehr große Stokes-Verschiebungen von 2000-6200 cm^{-1} , die bis auf **113b** in der Größenordnung der monochromophoren Imidazole **114a,c,d** liegt.

AM1-Rechnungen für Verbindung **113a** (siehe Abb. 39) ergaben unterschiedliche Verdrillungswinkel zwischen den Imidazolringen und der Benzolzentraleinheit von 30°, 23° und 22°. Die Winkel sind gegenüber dem Verdrillungswinkel von 15° zwischen der Ebene des Imidazols und dem Phenylring in Position 2 des monochromophoren Imidazols **86** (siehe 3.2.3.1) größer. Die Verdrillung zwischen dem Imidazolring und den beiden übrigen Phenylringen ist für jede Untereinheit gleich groß und beträgt 38° und 40°. Durch die Planarisierung im angeregtem Zustand der im Grundzustand mehrfach verdrillten Triimidazole **113a,b,c** und **113d** würde man im Vergleich zu den monochromophoren Imidazolen **114a,b,c** und **114d** größere Stokes-Verschiebungen erwarten. Dies tritt nicht ein,

da die Seitenarme untereinander nicht konjugiert sind. Die Verbindungen **113a,b,c** und **113d** verhalten sich wie ihre monochromophoren Untereinheiten.

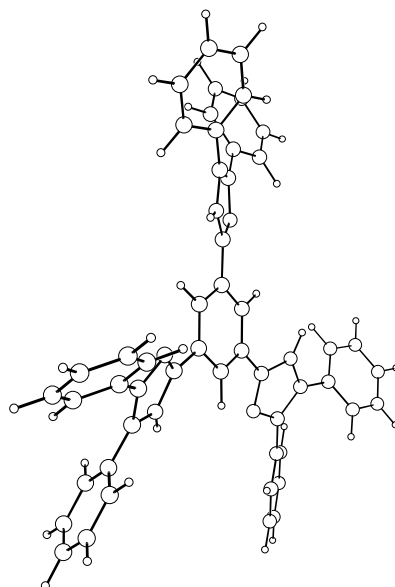


Abb. 39: AM1-Struktur von **113a**

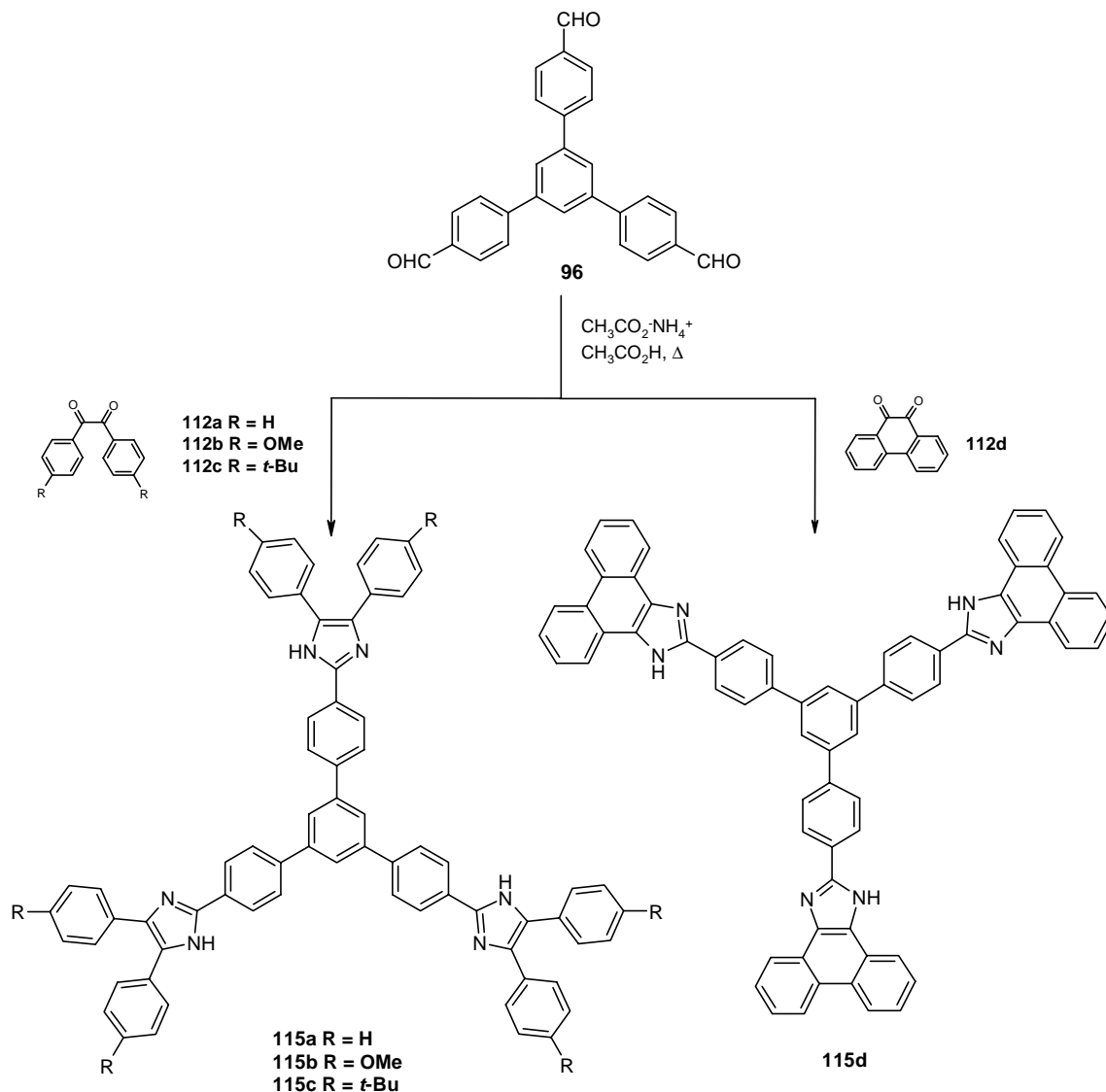
Die gegenüber **113a,b** und **113c** kleine Stokes-Verschiebung von **113d** ist auf die Fixierung der Phenylreste zurückzuführen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **113b,c** und **113d** wurden in Chloroform gegen Perylen gemessenen und liegen zwischen 7 % und 16 %.

3.3.4 Umsetzung von **96** mit den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrenchinon **112d**

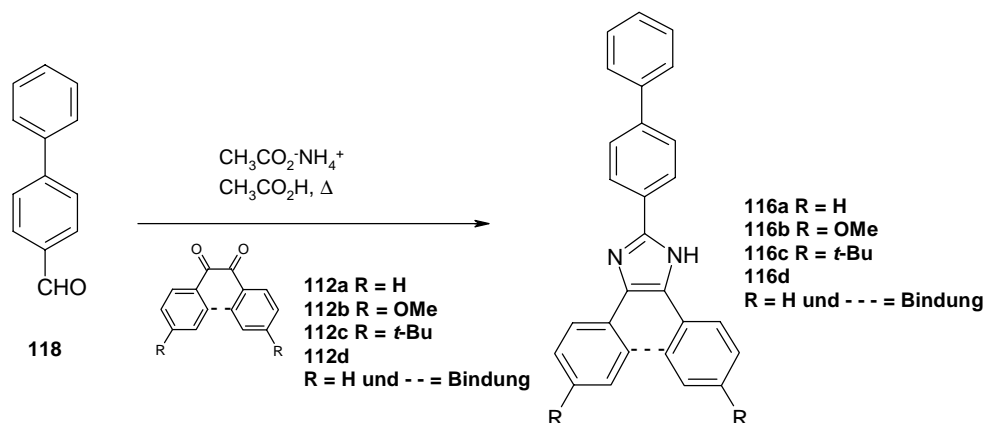
Der Trialdehyd **96** lässt sich mit einem Überschuss an Ammoniumacetat in Eisessig mit den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrenchinon **112d** zu den Triimidazolen **115a,b,c** und **115d** umsetzen. Die Reaktionszeit wurde dabei von 6 Stunden wie für die Triimidazole **13a-d** auf 12 Stunden verlängert. Die Verbindungen **115b** und **115c** lassen sich säulenchromatographisch reinigen und fallen als farblose Kristalle an. Durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid lassen sich **115a** und **115d** von Nebenprodukten befreien, insbesondere von nur zweimal umgesetzten Trialdehyd **96**.

Das Massenspektrum von Verbindung **115b** weist ein interessantes Zerfallsmuster auf. Neben den Molekül-Ionenpeak $m/z = 1141$, der mit 100 % zu erkennen ist, findet man zu 93 % einen um $m/z = 14$, zu 45 % einen um $m/z = 28$ und zu 11% einen um $m/z = 42$ größeren Massenpeak als den Molekül-Ionenpeak. Diese Massenpeaks sind auf eine thermische Übertragung von 1, 2 und 3 Methylgruppen von den Methoxygruppen auf die N-H-Gruppen der Imidazole zurückzuführen. Die Übertragung von zwei oder drei Methylgruppen ist eher selten anzutreffen, findet aber an großen, schweren Molekülen, die im Massenspektrometer

schwer verdampfen, häufiger statt als an kleinen Molekülen^[133]. Dies scheint auch der Grund zu sein, dass in Verbindung **113b** nur eine Methylgruppe übertragen wird.



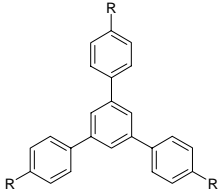
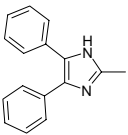
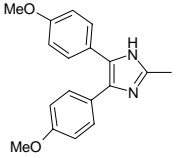
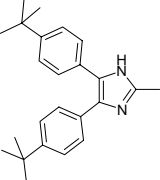
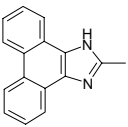
Zum Vergleich der trichromophoren Verbindungen mit den Untereinheiten wurden 2-(4-Biphenyl)-imidazole **116a**^[135], **b,c** und **116d**^[136] aus dem 4-(Biphenyl)aldehyd **118** und den Benzilen **112a,b,c** bzw. Phenanthrenchinon **112d** synthetisiert.



3.3.4.1 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von 115a-d und 116a-d

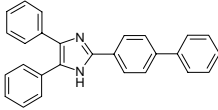
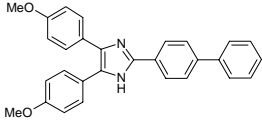
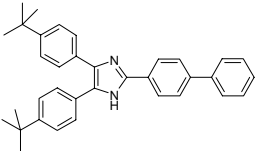
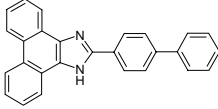
In der Tab. 17 sind die UV/VIS-Absorptions- und Emissionsdaten der Verbindungen **115a,b,c** und **115d** in verschiedenen polaren Lösungsmitteln angegeben. Die längstwellige Absorptionsbande der Verbindung **115a** liegt in Dimethylsulfoxid bei 344 nm. Die Einführung von Methoxygruppen wie bei **115b** oder die Fixierung der Phenylgruppen wie im Triphenanthroimidazol **115d** bewirken eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande um 12 nm bzw. 33 nm nach 356 nm bzw. 377 nm. Gegenüber den monochromophoren Imidazolen **116a,b,c** und **116d** (siehe Tab. 18) sind die Absorptionsmaxima der trichromophoren Verbindungen **115a,b,c** und **115d** um 4-13 nm rotverschoben, dabei zeigt Verbindung **115d** die kleinste Verschiebung von 4 nm.

Tab. 17: UV/VIS-Absorption von **115a-d** in Chloroform und DMSO, Emission in DMSO, Chloroform und Toluol, Stokes-Verschiebung in DMSO und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform

							
R =	UV/VIS	UV/VIS λ_{\max}	FL	FL	FL	SS	Φ
	λ_{\max} [nm] CHCl ₃	[nm] (ϵ) DMSO	[nm] DMSO	[nm] CHCl ₃	[nm] Toluol	[cm ⁻¹] DMSO	(%) CHCl ₃
 115a	338	344 (113100)	429	410	392 408	5760	74
 115b	349	356 (101100)	459	432	412 425	6300	38
 115c	345	345 (101300)	440	416	404 414	6250	60
 115d	371	377 (79860)	425	414	400 415	2990	66

Zum Vergleich:

Tab. 18: UV/VIS-Absorptions-, Emissionsdaten und Stokes-Verschiebung von **114a-d** in DMSO, Emissionsdaten in Toluol und Fluoreszenzquantenausbeute

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ) DMSO	FL [nm] DMSO	FL [nm] Toluol	SS [cm ⁻¹]	Φ (%)
 116a	333 (34500)	417	—	6040	—
 116b	343 (30700)	444	418	6630	20 CHCl ₃
 116c	335 (35060)	426	407 395 (sh)	6370	95 DMSO
 116d	374 (27350)	413	—	2590	—

Die Absorptionskoeffizienten der Verbindungen **115a** (113060) und **115b** (101080) sind etwas größer als das Dreifache der Werte der monochromophoren Imidazole **116a** (34500 x 3 = 103500) und **116b** (30700 x 3 = 92100). Dagegen liegen die Werte der Absorptionskoeffizienten von **115c** (101290) und **115d** (79860) unter dem dreifachen Wert der monochromophoren Verbindungen **116c** (35060 x 3 = 105180) und **116d** (27350 x 3 = 82050).

Bis auf **115c** weisen die trichromophoren Imidazole **115a,b** und **115d** eine positive Solvatochromie auf. Der Solvatochromieumfang beim Übergang von Chloroform zu Dimethylsulfoxid umfasst 6-7 nm (420-560 cm⁻¹). In den Fluoreszenzspektren der Verbindungen **115a,b,c** und **115d** machen sich die solvatochromen Eigenschaften stärker bemerkbar. Verbindung **115b** zeigt einen Solvatochromieumfang von 47 nm (2480 cm⁻¹) beim Übergang von Toluol (412 nm) zu Dimethylsulfoxid (459 nm) und 27 nm (1360 cm⁻¹) beim Übergang von Chloroform (416 nm) zu Dimethylsulfoxid (siehe Abb. 40).

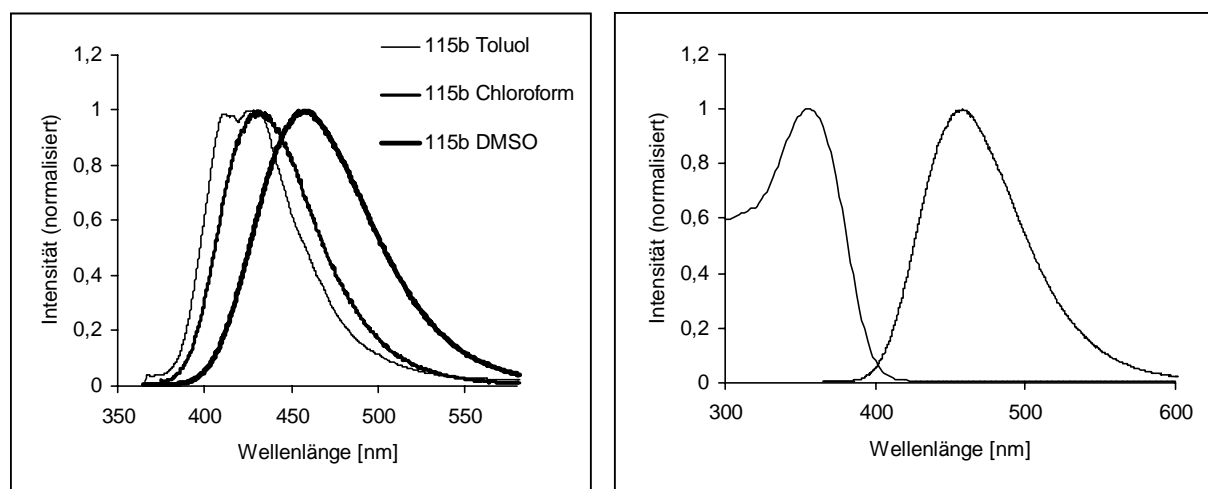


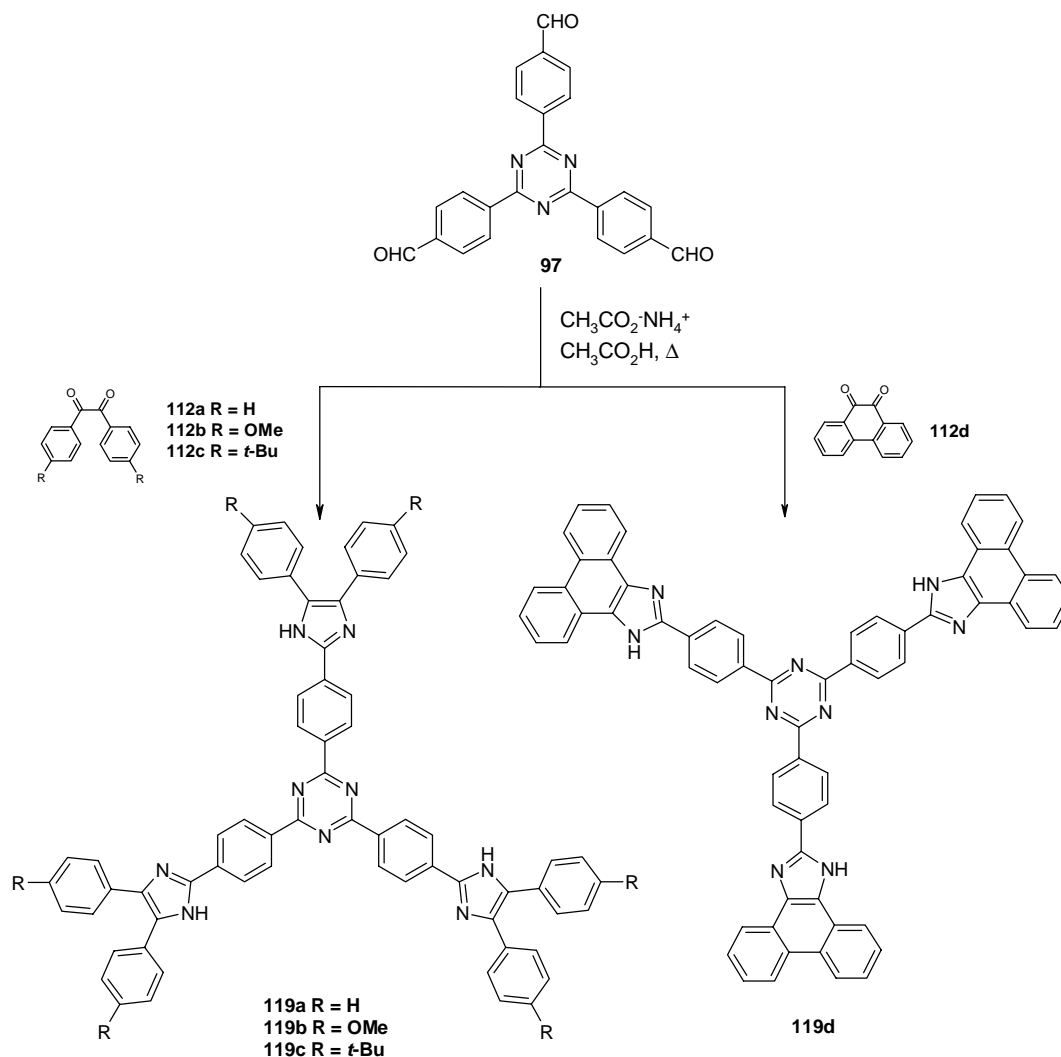
Abb. 40: Emission von **115b** in Toluol, Chloroform und Dimethylsulfoxid (linkes Bild); Absorption und Emission von **115b** in Dimethylsulfoxid (rechtes Bild).

Bei der monochromophoren Verbindung **116b** verschiebt sich das Fluoreszenzmaximum dagegen nur um 26 nm (1400 cm^{-1}) bathochrom beim Lösungsmittelwechsel Toluol/Dimethylsulfoxid. Die Triimidazole **115a** und **115c** weisen einen Solvatochromieumfang von 37 nm (2200 cm^{-1}) bzw. 36 nm (2020 cm^{-1}) für das Lösungsmittelpaar Toluol/Dimethylsulfoxid auf und **115d** einen Wert von 25 nm (1470 cm^{-1}). Die Stokes-Verschiebungen der Verbindung **115a,b,c** und **115d** liegen zwischen 2990 cm^{-1} und 6300 cm^{-1} und befinden sich damit in der Größenordnung der Stokes-Verschiebungen der monochromophoren Verbindungen **116a,b,c** und **116d**. In Abb. 40 (rechtes Bild) kann man gut erkennen, dass sich die Absorptionsbande und die Emissionsbande von **115b** kaum überlappen. Dies garantieren eine geringe Reabsorption, die eine Voraussetzung für den Einsatz von Fluoreszenzfarbstoffen in Fluoreszenzlichtleitern ist.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **115a,b,c** und **115d** wurden in Chloroform mit Perylen als Standard bestimmt und liegen zwischen 38 % und 74 %. Auffällig ist hierbei, dass die Methoxyverbindung **115b** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 38 % aufweist, während die Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **115a,c** und **115d** über 60 % liegen. Im Vergleich mit dem monochromophoren Imidazol **116b** kann die Fluoreszenzquantenausbeute durch Verdreifachung des Chromophores wie bei dem Triimidazol **115b** von 20 % auf 38 % gesteigert werden.

3.3.5 Umsetzung von **97** mit den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrenchinon **112d**

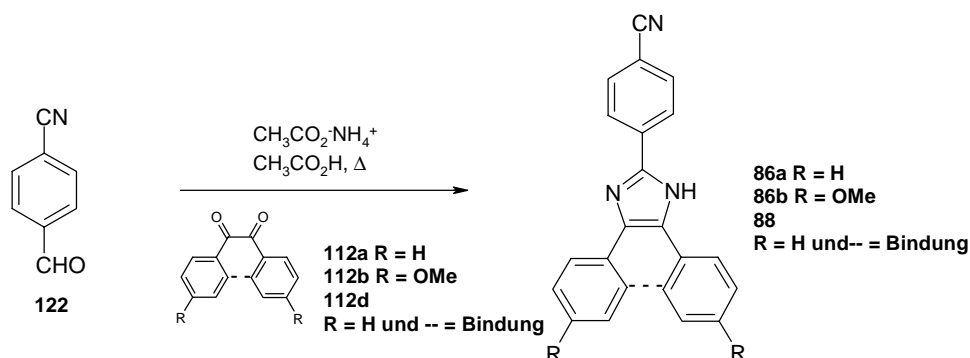
Der Trialdehyd **97** kann ohne Probleme mit einem Überschuss an Ammoniumacetat in Eisessig mit den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrenchinon **112d** zu den Triimidazolyltriazinen **119a,b,c** und **119d** umgesetzt werden.



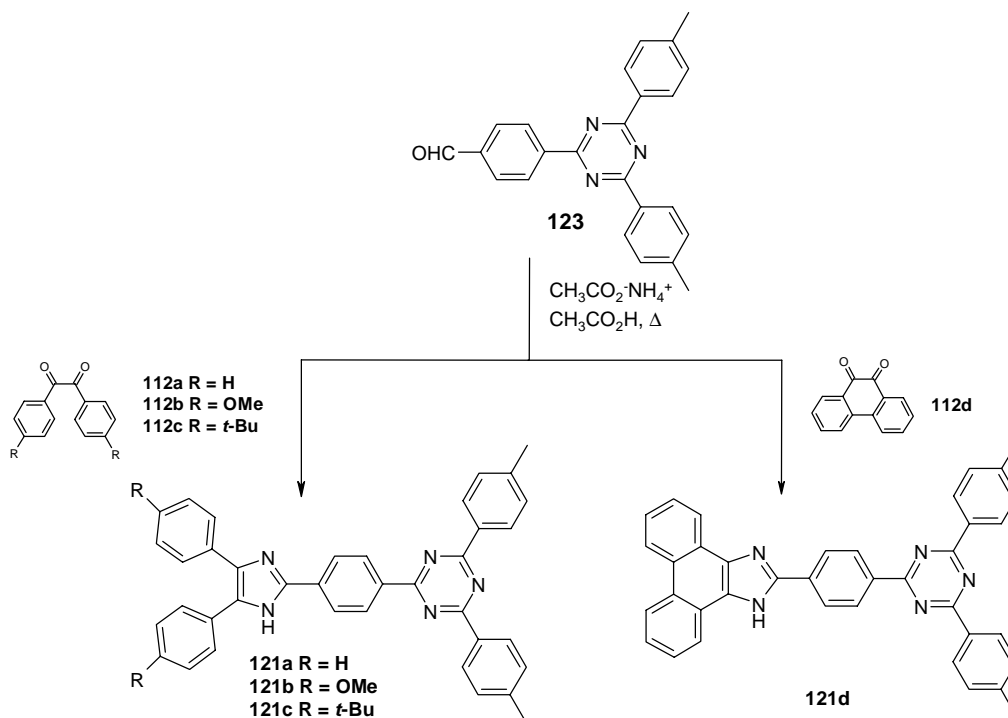
Die Verbindungen **119a,b,c** und **119d** fallen als gelbe Pulver an und lassen sich entweder durch Säulenchromatographie oder durch Umkristallisieren reinigen.

Die Methoxyverbindung **119b** zeigt wie **115b** im Massenspektrum Massenpeaks, die um $m/z = 14$, $m/z = 28$ und $m/z = 42$ größer sind als der Molekül-Ionenpeak und von einer thermischen Übertragung von Methylgruppen herrühren.

Als Vergleichsverbindungen werden zum einen die Imidazolylbenzonnitrile **86a,b** und **88** herangezogen, da sie genau 1/3 der trimeren Verbindungen darstellen. Sie werden aus 4-Cyanobenzaldehyd **122** und den Benzilen **112a,b** und Phenanthrenchinon **112d** synthetisiert.



Zum anderen werden die monochromophoren Triazinanaloga **121a,b,c** und **121d** hergestellt. Sie können aus dem Aldehyd **123**, den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrenchinon **112d** und Ammoniumacetat in einem Gemisch aus Eisessig und Dichlorethan in Ausbeuten bis zu 77 % synthetisiert werden.



Die Verbindungen **121a,b,c** und **121d** lassen sich säulenchromatographisch reinigen und fallen als gelbe Pulver an.

3.3.5.1 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von **86a,b**, **88**, **119a-d** und **121a-d**

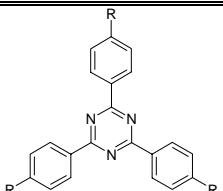
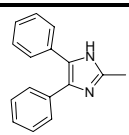
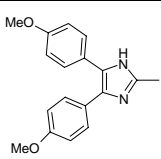
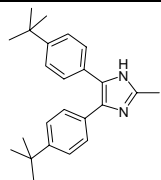
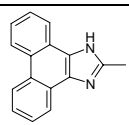
Die Absorptionsmaxima der Triimidazolyltriazine **119a,b,c** und **119d** (siehe Tab. 19) in Dimethylsulfoxid sind gegenüber den Imidazolylbenzonitrile **86a,b** und **88** (siehe Tab. 21) um 23-45 nm bathochrom verschoben. Die kleinste Verschiebung (23 nm) weist das Phenanthroimidazol **119d** gegenüber dem Phenanthroimidazolylbenzonitril **88** auf. Die Maxima der Triimidazolyltriazine **119a,b,c** und **119d** verschieben sich gegenüber den monochromophoren Imidazolyltriazinen **121a,b,c** und **121d** nur um 8-15 nm zu größeren Wellenlängen. Vergleicht man die Absorptionsbanden der Imidazolylbenzonitrile **86a,b** und **88** mit den monochromophoren Imidazolyltriazinen **121a,b,c** und **121d**, erkennt man, dass die monochromophoren Imidazolyltriazine um 11-33 nm längerwellig erscheinen.

Bemerkenswert ist, dass sich die Absorptionskoeffizienten der Monoimidazolyltriazine **121a,b,c** und **121d** gegenüber den Absorptionskoeffizienten der Imidazole **86a,b** und **88** nur um 2-19 % vergrößern. Die Absorptionskoeffizienten der trichromophoren Verbindungen

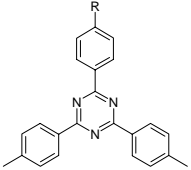
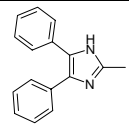
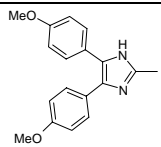
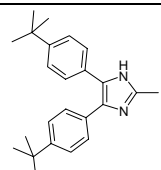
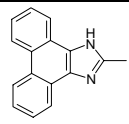
119a,b,c und **119d** steigen im Vergleich mit den Absorptionskoeffizienten der Monoimidazolyltriazine **121a,b** und **121c** bis auf den dreifachen Wert der Monoimidazolyltriazine, aber gegenüber den Absorptionskoeffizienten der Imidazole **86a** und **86b** auf einen mehr als dreimal so großen Wert.

Sowohl die Monoimidazolyltriazine **121a,b,c** und **121d** als auch die Triimidazolyltriazine **119a,b,c** und **119d** zeigen eine positive Solvatochromie in den Absorptionsspektren, die für erstere etwas stärker ausgeprägt ist. Der Solvatochromieumfang von **121a,b,c** und **121d** beträgt 8-14 nm ($540\text{-}910\text{ cm}^{-1}$), der von **119a,b,c** und **119d** 6-12 nm ($370\text{-}790\text{ cm}^{-1}$) beim Übergang von Chloroform zu Dimethylsulfoxid.

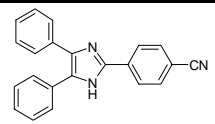
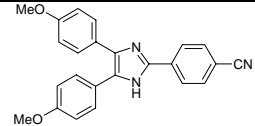
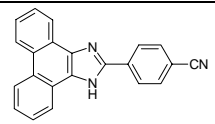
Tab. 19: UV/VIS-Absorption von **119a-d** in Chloroform und DMSO, Emission in DMSO, Chloroform und Toluol, Stokes-Verschiebung in DMSO und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform

							
R =	UV/VIS λ_{max} [nm] CHCl ₃	UV/VIS λ_{max} [nm] (ϵ) DMSO	FL [nm] DMSO	FL [nm] CHCl ₃	FL [nm] Toluol	SS [cm ⁻¹] DMSO	Φ (%) CHCl ₃
 119a	383	395 (78690)	541	486	445	6830	56
 119b	400	412 (78000)	512 561	527	477	4740	25
 119c	394	404 (81290)	547	496	454	6470	51
 119d	395	401 (69620)	530	483	453	6070	58

Tab. 20: UV/VIS-Absorption von **121a-d** in Chloroform und DMSO, Emission in DMSO, Chloroform und Toluol, Stokes-Verschiebung in DMSO und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform

							
R =	UV/VIS	UV/VIS λ_{\max}	FL	FL	FL	SS	Φ
	λ_{\max} [nm] CHCl ₃	[nm] (ϵ) DMSO	[nm] DMSO	[nm] CHCl ₃	[nm] Toluol	[cm ⁻¹] DMSO	(%) CHCl ₃
 121a	369	382 (30360)	523	464	439	7050	95
 121b	384	398 (25270)	570	508	465	7580	58
 121c	378	389 (30580)	535	486	447	7010	73
 121d	381	389 (34720)	514	466	452 438	6250	75

Tab. 21: UV/VIS-Absorption, Emission und Stokes-Verschiebung von **86a,b** und **88** in DMSO, Emission in Toluol

Verbindung	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ) DMSO	FL [nm] DMSO	FL [nm] Toluol	SS [cm ⁻¹]
 86a	350 (25510)	434	409	5530
 86b	365 (24860)	469	427	6070
 88	378 (29480)	438	408 420	3620

In den Fluoreszenzspektren der Verbindungen **119a,b,c,d** und **121a,b,c,d** zeigt sich die Solvatochromie verstärkt. Die Triimidazolyltriazine weisen einen Solvatochromieumfang von bis zu 96 nm (3980 cm^{-1}) (**119a**) für das Lösungsmittelpaar Toluol/Dimethylsulfoxid und 55 nm (2090 cm^{-1}) (**119a**) für Chloroform/Dimethylsulfoxid auf. Die Triimidazolyltriazine **119a,c** und **119d** zeigen einen etwas größeren Solvatochromieumfang als die Monoimidazolyltriazine **121a,c** und **121d**, mit Ausnahme von **121b** und **119b**. Die Fluoreszenzmaxima der Imidazole **86a,b** und **88** verschieben sich dagegen beim Lösungsmittelwechsel Toluol/Dimethylsulfoxid nur um 25-42 nm ($1400\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$) bathochrom. Auffällig ist das unterschiedlich solvatochrome Verhalten der beiden monochromophoren Methoxyimidazole **86b** und **121b** und dem trichromophoren Methoxyimidazol **119b**. Während **86b** und **121b** in der monochromophoren Imidazolreihe und in der Monoimidazolyltriazinreihe den größten Solvatochromieumfang von 42 nm (2090 cm^{-1}) bzw. 105 nm (3960 cm^{-1}) für das Lösungsmittelpaar Toluol/Dimethylsulfoxid aufweisen, zeigt das Triimidazolyltriazin **119b** in der trichromophoren Verbindungsreihe den kleinsten Solvatochromieumfang von 35 nm (1430 cm^{-1}). Die Intensität des Emissionsspektrums von **119b** in Dimethylsulfoxid (siehe Abb. 42) ist sehr schwach. Das Spektrum weist zwei Banden auf, eine Bande bei 412 nm die andere bei 561 nm. Das Auftreten einer zweiten Bande und die Intensitätsschwächung der Fluoreszenz in Dimethylsulfoxid könnte auf Aggregatbildung oder „Twisted Intramolekulare Charge-Transfer“-Zustände^[137] (TICT-Zustände) zurückzuführen sein.

So genannte duale Fluoreszenz kann durch adiabatische Photoreaktionen^[138] verursacht werden, die vom Ausgangs- zum Endprodukt im angeregten Zustand verlaufen. Da das Produkt nicht im Grund-, sondern im angeregten Zustand entsteht, kann Fluoreszenz sowohl aus dem angeregten Edukt (E^*) als auch aus dem angeregten Endprodukt (P^*) erfolgen.

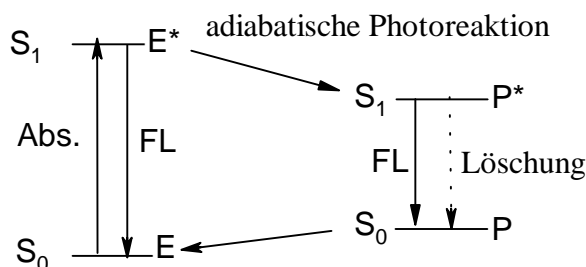


Abb. 41: Schematische Darstellung einer adiabatischen Photoreaktion: S_0 Grundzustand, S_1 erster angeregter Zustand, Abs. Absorption, FL Fluoreszenz, E Edukt, E^* angeregtes Edukt, P^* angeregtes Produkt, P Produkt.

Wenn für P im Grundzustand auf der Reaktionskoordinate kein Minimum existiert, kehrt das System ohne Lichtabgabe wieder in den Ausgangszustand E zurück. Liegen Grund- und

angeregter Zustand beim Produkt einander energetisch sehr nahe, so überwiegt die strahlungslose Deaktivierung und damit wird die Fluoreszenz von P^* gelöscht^[139]. Zu den adiabatischen Photoreaktionen zählen unter anderem die TICT-Zustände.

Das Hauptmerkmal von TICT-Zuständen ist eine lichtinduzierte Ladungstrennung^[137], die an das Vorhandensein eines Donor-Akzeptor-substituierten π -Elektronensystems gebunden ist. Solche Systeme können eine positive und eine negative Ladung getrennt voneinander stabilisieren. Aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. 9,9'-Bianthryl^[140] können TICT-Zustände ausbilden. Die Ladungstrennung wird dadurch begünstigt, dass sich die Orbitale der beiden am Ladungstransfer beteiligten Molekülhälften nahezu orthogonal zueinander anordnen. Die π -Systeme des Donors und Akzeptors sind damit in der verdrillten Konformation entkoppelt, was zu einer beinahe vollständigen Trennung eines Elektrons vom Donor- in den Akzeptorteil führt. Bei der Emission aus dem TICT-Zustand findet eine Ladungsrückübertragung aus dem Akzeptor- in das Donorsystem statt, die aufgrund der zueinander orthogonal stehenden π -Orbitale übergangsverboden ist. Für TICT-Emissionen ist daher normalerweise nur eine kleine Fluoreszenzquantenausbeute zu erwarten. Der dipolare Charakter solcher verdrillter, angeregter Zustände hat einen drastischen Anstieg des Dipolmoments gegenüber dem des Grundzustands zur Folge. Demnach werden TICT-Zustände mit zunehmender Lösungsmittelpolarität stärker stabilisiert bzw. energetisch abgesenkt, so dass Emissionssolvatochromie zum Nachweis solcher Zustände herangezogen werden kann. Aber auch das Auftreten dualer Fluoreszenz gibt Hinweise auf TICT-Emission. Ein klassisches Beispiel für TICT-Emission ist *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (DMABN), das in polaren Lösungsmitteln zwei Emissionsbanden aufweist. Die eine Bande (B-Bande) ist auf die Emission aus dem planaren angeregten Zustand, die bathochrom verschobene andere Bande (A-Bande) ist auf die Emission aus dem TICT-Zustand zurückzuführen. Da TICT-Zustände im allgemeinen nur in polarer Umgebung stabil sind, ist in unpolaren Lösungsmitteln nur die B-Bande vorhanden.

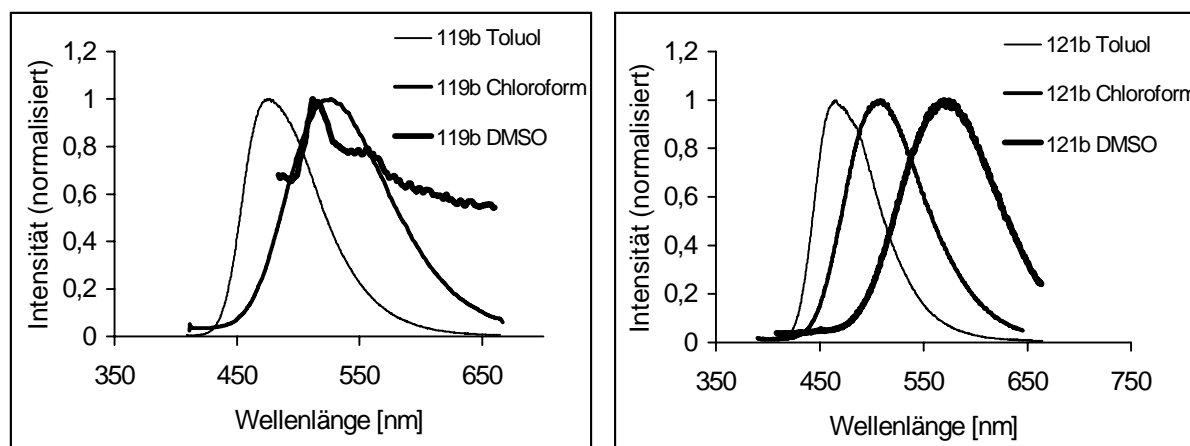


Abb. 42: Emission in Toluol, Chloroform und DMSO von **119b** (rechtes Bild) und von **121b** (linkes Bild)

Sowohl die Imidazole **86a,b** und **88** als auch die Monoimidazolyltriazine **121a,b,c** und **121d** und die Triimidazolyltriazine **119a,b,c** und **119d** weisen große Stokes-Verschiebungen von bis zu 7580 cm^{-1} (**121b**) auf. Hier vergrößern sich die Stokes-Verschiebungen mit Vergrößerung des Systems von den Imidazolen **86a,b** und **88** ($3620\text{-}6070\text{ cm}^{-1}$) zu den Monoimidazolyltriazinen **121a,b,c,d** ($6250\text{-}7580\text{ cm}^{-1}$) und sinken dann wieder etwas für die Triimidazolyltriazine **119a,b,c,d** ($4740\text{-}6830\text{ cm}^{-1}$). Wieder erwarten liegen die Stokes-Verschiebungen der Phenanthroimidazole **119d** und **121d** in der gleichen Größenordnung wie die der Diphenylimidazole **121a,b,c** und **119a,b,c**.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden in Chloroform mit Perylen als Standard ermittelt. Die Verbindungen **121a-d** weisen gute bis sehr gute Ausbeuten von 58-95 % auf. Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **119a,b,c** und **119d** liegen bei 25-58 % und fallen damit um 17-33 %-Punkte niedriger aus als die der Verbindungen **121a,b,c** und **121d**.

3.3.6 Nichtlineare Optik

Die nichtlineare Optik befasst sich nach Williams^[144] mit den „Wechselwirkungen elektromagnetischer Felder in verschiedenen Medien, durch die neue Felder mit veränderter Phase, Frequenz, Amplitude oder anderen Ausbreitungscharakteristika entstehen“. Typische lineare optische Effekte sind Absorption, Reflexion und Brechung. Dagegen treten Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG), parametrische Verstärkung, optische Gleichrichtung, Stark- und Faradayeffekt sowie der Pockelseffekt (Änderung des Brechungsindex beim Anlegen eines elektrischen Feldes) als Phänomene nichtlinearer Optik zweiter Ordnung auf. Die Frequenzverdreifung und die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex (Kerreffekt, der quadratische elektrooptische Effekt) zählen zu nichtlinearen Effekten dritter Ordnung^[141]. Das Interesse an der nichtlinearen Optik hat in den letzten

Jahren aufgrund der technischen Anwendungsmöglichkeiten in der Telekommunikation und in der optischen Datenverarbeitung und -speicherung einen großen Aufschwung erfahren. In der optischen Datenverarbeitung werden zukünftig Photonen Information sammeln, speichern, verarbeiten und übertragen, dadurch kann die Datenverarbeitung gegenüber elektronischen Prozessen um ein Vielfaches beschleunigt werden. Die Grundlagen für die notwendigen Bausteine^[142] wie Frequenzmischer, Amplituden- und Phasenmodulation, Informationsspeicher oder optische Schaltelemente bilden Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften. Heute werden nichtlinear optisch aktive Materialien zur Erzeugung von hochfrequentem Laserlicht durch SHG eingesetzt. Dabei ist bei der Wahl des aktiven Materials darauf zu achten, dass es im Bereich des frequenzverdoppelten Lichts ein Absorptionsfenster aufweist, um die erzeugte Oberwelle durch Absorption nicht zu schwächen.

3.3.6.1 *Physikalische Grundlagen*

Die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit Materie verursacht eine Verschiebung von geladenen Teilchen wie Ionen, Atomkernen und Elektronen aus der Gleichgewichtslage^[143]. Da für optische Experimente nur Wellenlängen bis zu maximal in den Infrarotbereich genutzt werden, brauchen in organischen Materialien nur die Wechselwirkung von Elektronen mit dem einfallenden Licht betrachtet zu werden, da größere geladene Teilchen dem schnellen Wechsel der Feldrichtung nicht folgen können. Ein auf diese Weise induzierter Dipol wird Polarisation genannt. Auf makroskopischer Ebene und für gewöhnliche Feldstärken hängt die Polarisation \vec{P} linear von der elektrischen Feldstärke \vec{E} ab.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1)$$

Wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und χ die Suszeptibilität ist. Die Suszeptibilität beschreibt die Polarisierbarkeit makroskopischer Substanzen und ist von \vec{E} abhängig.

$$\chi = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E}^2 + \dots \quad (2)$$

Die Größen $\chi^{(n)}$ sind Tensoren. $\chi^{(1)}$ ist ein Maß für die Polarisierbarkeit, $\chi^{(2)}$ ist die erste makroskopische Hyperpolarisierbarkeit, welche Prozesse zweiter Ordnung charakterisiert, und $\chi^{(3)}$ ist die zweite makroskopische Hyperpolarisierbarkeit, welche Prozesse dritter Ordnung beschreibt. So kann die Polarisierbarkeit für makroskopische Proben und große Feldstärken (Laserlicht) in einer Potenzreihe der elektrischen Feldstärke \vec{E} entwickelt werden.

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (3)$$

Die Entsprechung zur makroskopischen Polarisierbarkeit ist auf molekularer Ebene das induzierte Dipolmoment $\vec{\mu}$.

$$\vec{\mu} = \mu_0 + \alpha \vec{E} + \beta \vec{E}^2 + \gamma \vec{E}^3 + \dots \quad (4)$$

μ_0 steht für ein eventuell vorhandenes permanentes Dipolmoment. α ist die lineare Polarisierbarkeit, β und γ die erste und zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit. Betrachtet man die Wechselwirkung eines nichtlinear optischen Materials mit einer Lichtwelle der Feldstärke $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$, so ergibt sich für die Polarisation \vec{P} , wenn zur Vereinfachung nur die ersten beiden Glieder der Potenzreihe in (3) berücksichtigt werden:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} \vec{E}_0^2 \cos^2(\omega t) = \chi^{(1)} \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \left(\chi^{(2)} \frac{\vec{E}_0^2}{2} \right) [1 + \cos(2\omega t)] \quad (5)$$

Im Gegensatz zur linearen Optik erzeugt demnach das Medium nicht nur Licht der Anregungsfrequenz ω , sondern es resultiert abgesehen von einem frequenzunabhängigen Term ein zusätzlicher Term der Frequenz (2ω) , der einer neuen Lichtwelle der doppelten Frequenz entspricht.

3.3.6.2 *Zusammenhang zwischen β und der elektronischen Struktur eines Moleküls*

Tritt ein elektromagnetisches Feld mit einem Molekül in Wechselwirkung, so polarisiert das Feld das Molekül. Das Molekül sendet seinerseits als schwingender Dipol elektromagnetische Strahlung aus. Liegt ein Donor/Akzeptor-substituiertes Molekül mit ausgedehntem π -

Elektronensystem vor, kostet es mehr Energie die Elektronen in Richtung des Donors als in Richtung des Akzeptors zu bewegen. Der daraus resultierende induzierte Dipol lässt sich physikalisch als anharmonischer Oszillator beschreiben, der nach dem Fourier-Theorem in sinusförmige Funktionen von Vielfachen der Grundfrequenz ω zerlegt werden kann^[144].

Um entscheiden zu können, welche Moleküle für nichtlineare Prozesse zweiter Ordnung geeignet sind, ist es notwendig, zu wissen, wie β von der chemischen Struktur und charakteristischen Molekülgrößen wie dem Übergangsdipolmoment abhängt. Aus dem Zwei-Niveau- und dem Drei-Niveau-Modell lassen sich wichtige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten.

Im Zwei-Niveau-Modell^[146] geht man von der stark vereinfachten Annahmen aus, dass die Hyperpolarisierbarkeit eines Chromophors nur vom Grundzustand und vom energetisch tiefstliegenden angeregten Charge-Transfer-Zustand (CT) beeinflusst wird. Die Moleküle werden als stäbchenförmige d. h. als eindimensional betrachtet. So ergibt sich für den Prozess der SHG, bei der zwei Photonen der Frequenz ω ein Photon der Frequenz 2ω ergeben, für die molekulare Hyperpolarisierbarkeit β folgende Beziehung^[145].

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{6\Delta\mu \cdot (\mu^{ag})^2 \omega_{ag}^2}{\hbar^2 (\omega_{ag}^2 - \omega^2) (\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (6)$$

$$\beta \propto \frac{\Delta\mu (\mu^{ga})^2}{(\Delta E)^2} \quad (7)$$

Gleichung (7) gilt für Nullfrequenz (unendliche Fundamentalwellenlänge).

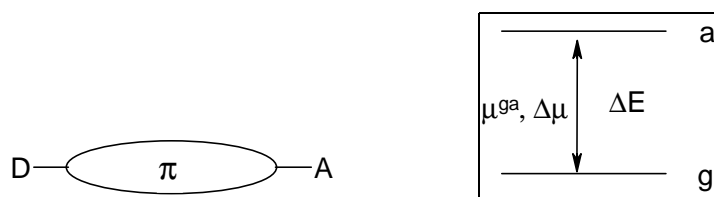
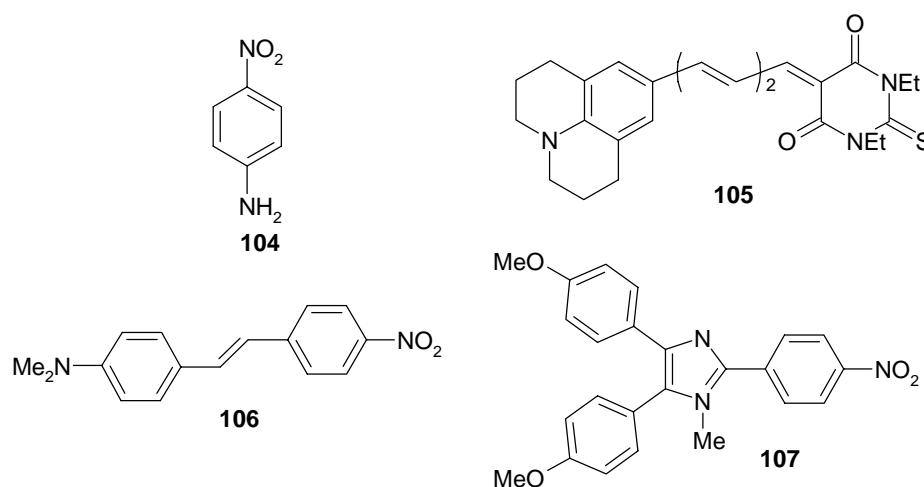


Abb. 43: Zwei-Niveau-Modell zur Beschreibung von β mit einem CT

mit:

- $\Delta\mu$ Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand
- μ^{ga} Übergangsdipolmoment zwischen Grund- und angeregten Zustand
- ω_{ag} Übergangsfrequenz zwischen Grund- und angeregten Zustand
- ΔE Energiedifferenz des Grund- und angeregten Zustands

Generell ist der Gleichung (7) zu entnehmen, dass β mit zunehmendem Übergangsdipolmoment μ^{ga} und mit kleiner werdendem ΔE zunimmt. Das bedeutet, dass Moleküle mit langwelligen Absorptionsmaxima (ΔE ist klein) und hohen Absorptionskoeffizienten ($\mu_{ag}^2 \propto \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der Absorptionsbande) für einen großen β -Wert günstig sind. Charge-Transfer-Farbstoffe, die aus Elektronendonator, konjugiertem π -System und Elektronenakzeptor bestehen, erfüllen diese Anforderungen sehr gut. Als Beispiele seien hier das sehr gut untersuchte 4-Nitroanilin **104**^[146] und die Verbindungen **105**^[147], **106**^[148] und **107**^[149] aufgeführt.



Allerdings muss beachtet werden, dass Verbindungen die sehr langwellig absorbieren auch an Transparenz verlieren. Dieser Zwiespalt ist als Transparenz-Nichtlinearitäts-Verhältnis bekannt. Außerdem steigt der β -Wert stark an, wenn die Übergangsfrequenz ω_{ag} in der Nähe von ω oder 2ω liegt. Diese Erscheinung nennt man Dispersionsverstärkung. Dieses Zwei-Niveau-Modell ist auf Moleküle beschränkt, bei denen die Hyperpolarisierbarkeit durch den Grundzustand und den ersten Charge-Transfer-Zustand beschrieben werden kann. Mehrdimensionale Moleküle erfasst dieses Modell in der Regel nicht.

Im Drei-Niveau-Modell^{[150], [154]} lassen sich Moleküle mit dreizähliger Symmetrie (C_{3v} , D_{3h}), die auch als Oktupole^[151] bezeichnet werden, beschreiben. Dieses Modell geht davon aus, dass die linearen und nichtlinearen Eigenschaften vom Grundzustand und einem zweifach entarteten angeregten Zustand abhängt^[145].

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{12\mu^{ag}\mu^{ab}\mu^{bg}\omega_{ag}^2}{\hbar(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (8)$$

$$\beta \propto \frac{\mu^{ga} \mu^{ab} \mu^{gb}}{(\Delta E)^2} \quad (9)$$

Gleichung (9) gilt für Nullfrequenz (unendliche Fundamentalwellenlänge).

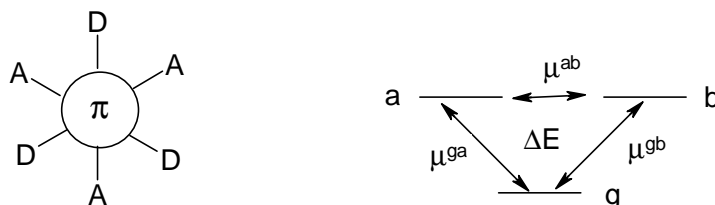


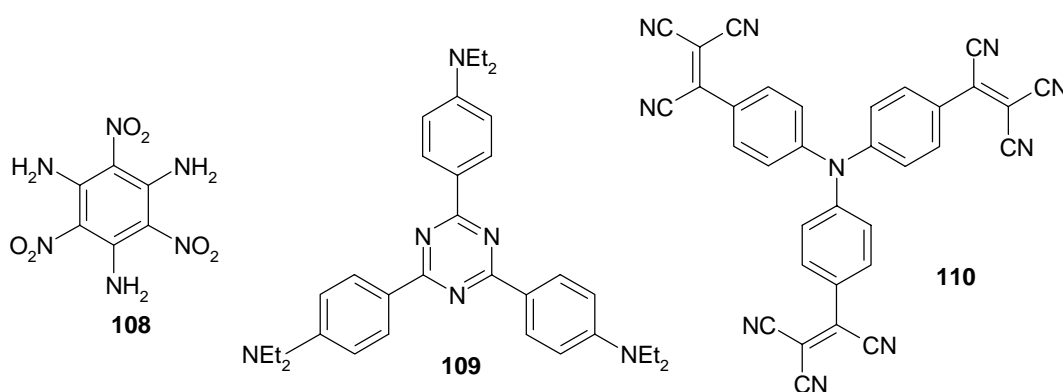
Abb. 44: Zweidimensionales π -System mit den für NLO Eigenschaften relevanten elektronischen Zuständen

mit:

- ω_{ag} Übergangsfrequenz zwischen Grund- und angeregten Zustand
- μ^{ga} Übergangsdipolmoment zwischen Grund- und entartetem angeregten Zustand a
- μ^{gb} Übergangsdipolmoment zwischen Grund- und entartetem angeregten Zustand b
- μ^{ab} Übergangsdipolmoment zwischen entartetem angeregten Zustand a und b

Im Gegensatz zu linearen Molekülen bieten Moleküle mit dreizähliger Symmetrie die Möglichkeit den β -Wert durch Veränderung von μ^{ab} zu variieren. Da μ^{ab} von ω_{ag} weitgehend unabhängig ist, kann β ohne Transparenzverlust durch Erhöhung von μ^{ab} gesteigert werden.

Als Prototyp der oktopolaren Verbindungen ist 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzol (TATB) **108**^[152] genannt. Aber auch Triazinderivate wie **109**^[153] oder Triphenylaminderivate wie **110**^[154] weisen große β -Wert auf.



3.3.6.3 *Meßmethoden zur Bestimmung der nichtlinearen Koeffizienten β und $\chi^{(2)}$*

Eine Voraussetzung, um an makroskopischen Proben nichtlineare Prozesse zweiter Ordnung beobachten zu können, ist das Vorliegen einer anisotropen, nichtzentrosymmetrischen Struktur. Für zentrosymmetrische Strukturen kann keine resultierende Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ festgestellt werden. Da aber ein großer Anteil aller organischen für NLO geeigneter Verbindungen zentrosymmetrisch kristallisiert, wurden verschiedene Techniken entwickelt, um die Moleküle auszurichten.

- Langmuir-Blodgett-Technik^[155]: Monomolekulare Schichten mit anisotroper Orientierung lassen sich durch Ausrichtung der Moleküle in einem Zweiphasensystem erzeugen. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode sind amphiphile Farbstoffe, die durch Einführung langer aliphatischer Reste in den polaren Chromophor erzeugt werden können. Die Moleküle werden nach Lösen in einem unpolaren Lösungsmittel auf einer Wasseroberfläche aufgetragen und durch Kompression senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet.
- Gepolte Polymere^[156]: Für NLO geeignete Verbindungen können entweder in Form von Guest-Host-Systemen oder durch Anbindung an Haupt- und Seitenkettenpolymeren eingeführt werden. Durch Erhitzen über die Glasübergangstemperatur bei gleichzeitiger Polung in einem starken elektrischen Feld werden die Moleküle ausgerichtet und durch Abkühlen im Feld fixiert.

Zur Ermittlung von β und $\chi^{(2)}$ stehen folgende Methoden zur Verfügung:

- EFISH-Methode (Electric Field Second Harmonic Generation)^[157]: An die flüssige oder gelöste Substanz wird ein starkes statisches elektrisches Feld angelegt, wodurch eine Ausrichtung der statistisch orientierten Dipole erzwungen wird. Voraussetzung für diese Methode ist ein Dipolmoment des Moleküls. Bestrahlung mit Laserlicht bietet nun die Möglichkeit der SHG-Messung. Aus dieser Messung erhält man $\mu_0\beta$ -Werte, die bei Kenntnis des permanenten Dipols μ_0 im Grundzustand in β -Wert umgerechnet werden können.
- Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)^[158]: In isotropen Flüssigkeiten gibt es für sehr kurze Zeitspannen kleine Bereiche lokaler Inhomogenitäten, in denen eingestrahlt Licht mit hoher Intensität frequenzverdoppelt gestreut wird. Um eine zeitliche Ausmittelung dieser Unregelmäßigkeiten zu verhindern, muss der Messvorgang sehr kurz sein (gepulstes Laserlicht mit einer Pulsbreite von wenigen Nanosekunden). Zur Bestimmung von β wird die gelöste Probe mit Laserlicht bestrahlt und das Streulicht bei einem Winkel von 90° mit einem leistungsfähigen Photomultiplier gemessen.

Entsprechende Filter lassen nur frequenzverdoppeltes Licht passieren, dessen Intensität $I(2\omega)$ proportional zum Quadrat der Intensität $I(\omega)$ des einfallenden Lichts ist. Die Intensität des frequenzverdoppelten Streulichts hängt linear von der Konzentration des Farbstoffs und quadratisch von β ab. Durch Messungen der Probe bei verschiedenen Konzentrationen kann also der β -Wert ermittelt werden. Vorteil dieser Messmethode ist, dass sie auch für unpolare Moleküle (z. B. Oktupole) angewendet werden kann. Ein Nachteil ist, dass das Streulicht nur sehr geringe Intensität hat.

- Maker-Fringes-Methode^[159]: Das zu bestimmende Material wird in einem Laserstrahl gedreht. Dabei beobachtet man eine Abschwächung und Verstärkung des Signals der zweiten Harmonischen, welche Winkel abhängig ist. Dieses Phänomen beruht auf dem Unterschied der Brechungsindices $n(\omega)$ und $n(2\omega)$ für die Fundamentale und die zweite Harmonische in der Probe und ist vergleichbar mit positiver und negativer Interferenz. Die $\chi^{(2)}$ -Werte lassen sich durch Vergleich der Signalintensitäten der Probe mit einer Referenzsubstanz bestimmen.
- Kurtz-Pulvertest^[160]: Eine pulverförmige Probe wird mit Laserlicht bestrahlt und die Intensität der zweiten Harmonischen mit einem Standard verglichen. Da SHG von der Partikelgröße der Probe abhängt, ist dieses Verfahren sehr ungenau und nur als Vortest zu gebrauchen.
- Solvatochromiemessung^[161]: Hier werden Absorptionsspektren einer Probe in verschiedenen polaren Lösungsmitteln aufgenommen. Aus ihnen kann man den Unterschied der Dipolmomente $\Delta\mu$ von Grund- und angeregten Zustand ermitteln und über Gleichung (6) β berechnen. Auch dieses Verfahren ist sehr ungenau, da β ebenfalls von der Lösungsmittelpolarität abhängt.

3.3.6.4 HRS-Messungen von **119b** und **121b**

Im Lösungsmittelpaar Toluol/Dimethylsulfoxid zeigen die Verbindungen **119b** und **121b** positive Solvatochromie von 720 cm^{-1} und 910 cm^{-1} . Da Solvatochromiedaten einen ersten Anhaltspunkt hinsichtlich der Fähigkeit eines Moleküls zur Frequenzverdoppelung bieten, sollten **119b** und **121b** interessante nichtlineare optische Eigenschaften erwarten lassen.

Die SHG-Aktivität von **119b** und **121b** wurde mittels der HRS-Methode im Arbeitskreis Bräuchle (Physikalisch-Chemisches Institut der LMU München) bestimmt. Hierfür wurde der eindimensionale Chromophor **121b** in Chloroform bei einer maximalen Konzentration von

$5.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l und darunter gegen die Referenzsubstanz *N,N*-Dimethylaminozimtaldehyd bei 1500 nm Fundamentalwellenlänge vermessen. Durch Drehen der Halbwellenplatte wird die Fundamentalwellenintensität variiert und die erhaltenen Messpunkte mit einem EDV-Programm (SigmaPlot, Jandel Scientific) einer \sin^4 -Kurve angepasst^[162]. Diese Messungen werden nach Verdünnung der Probe wiederholt. Die Amplitude der Messkurve von Referenz und Probe wird gegen die Teilchendichte aufgetragen und die Hyperpolarisierbarkeit aus dem Verhältnis der Geradensteigungen bestimmt.

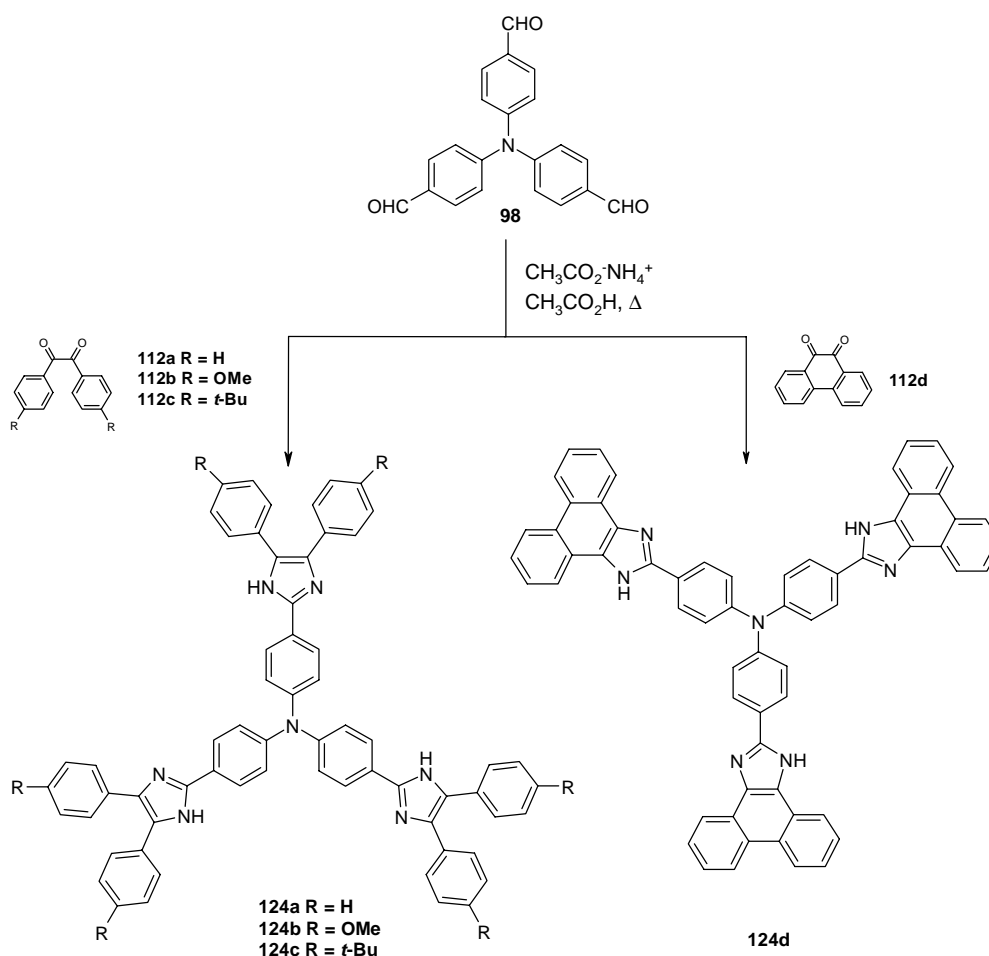
Für Verbindung **121b** ergibt sich bei 1500 nm Fundamentalwellenlänge in Chloroform $\beta_{333} = 31.7 \cdot 10^{-30}$ esu. Mit dem Zwei-Niveau-Modell (siehe 3.3.6.2, $\lambda_{\max} = 384$ nm) lässt sich dieser Wert auf unendliche Wellenlänge extrapolieren und man erhält den β_{333}^0 -Wert von $22 \cdot 10^{-30}$ esu. Verbindung **119b** wurde bei einer maximalen Konzentration von $4.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l und darunter in Chloroform gegen die Referenzsubstanz *N,N*-Dimethylaminozimtaldehyd bei 1500 nm Fundamentalwellenlänge vermessen. Für **119b** ergibt sich bei 1500 nm Fundamentalwellenlänge in Chloroform $\beta_{333} = 28.8 \cdot 10^{-30}$ esu und ein β_{333}^0 -Wert von $19 \cdot 10^{-30}$ esu.

Der β_{333}^{1500} -Wert von **121b** ($31.7 \cdot 10^{-30}$ esu) liegt im Vergleich mit der Referenzsubstanz *N,N*-Dimethylaminozimtaldehyd $\beta_{333}^{1500} = 35 \cdot 10^{-30}$ esu im gleichen Bereich, im Vergleich mit *p*-Nitroanilin $\beta_{333}^{1500} = 18 \cdot 10^{-30}$ esu^[143] aber darüber. Trotzdem befindet sich dieser β -Wert gegenüber anderen eindimensionalen NLO-Chromophore nur im Mittelfeld. Der β -Wert könnte aber durch ein stärkeres Donor/Akzeptor-Paar verbessert werden.

Die erwartete deutliche Steigerung der Hyperpolarisierbarkeit beim Übergang vom Monomer **119b** zum Trimeren **121b**, wie sie theoretisch unter Verbesserung des Transparenz-Nichtlinearitäts-Verhältnisses auftritt und von Wolff^[153] und Schmäzlin^[162] beobachtet wurden, tritt nicht ein. Die Hyperpolarisierbarkeit der beiden Moleküle ist im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß.

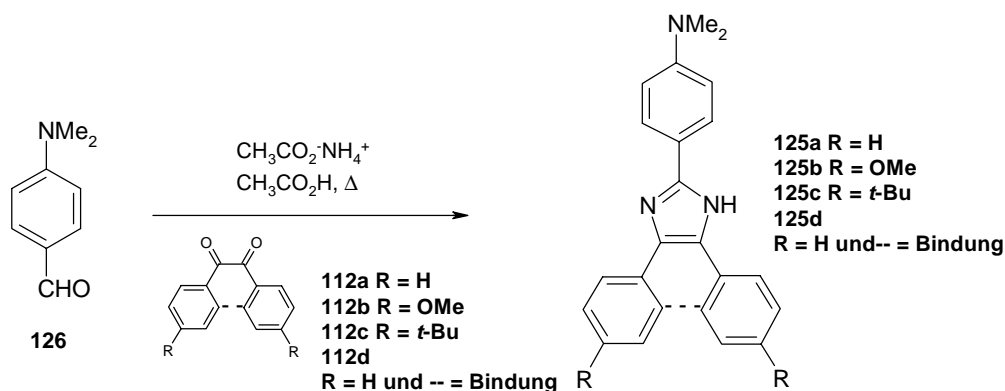
3.3.7 Umsetzung von **98** mit den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrenchinon **112d**

Der Trialdehyd **98** kann mit einem Überschuss an Ammoniumacetat und den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrenchinon **112d** in siedendem Eisessig in 4-5 Stunden zu den Triimidazolen **124a,b,c** und **124d** umgesetzt werden. Die Verbindungen **124a,b,c** und **124d** fallen als gelbe Pulver an.



Die Methoxyverbindung **124b** weist, wie ihre Analoga **115b** und **119b** neben dem Molekül-Ionenpeak um $m/z = 14$, $m/z = 28$ und $m/z = 42$ größere Massenpeaks auf. Auch hier kann man von einer Methylgruppenübertragung von den Methoxygruppen auf die N-H-Gruppen der Imidazole ausgehen.

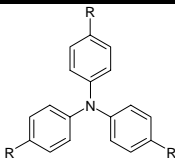
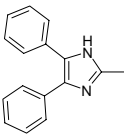
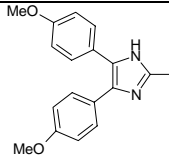
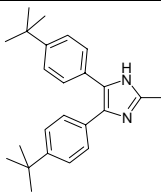
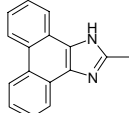
Als Vergleichsverbindungen zu den Trichromophoren **124a,b,c** und **124d** wurden die Imidazole **125a**^[163], **125b**^[164], **125c** und **125d**^[163] aus 4-Dimethylaminobenzaldehyd **126** und den Benzilen **112a,b,c** und Phenanthrochinon **112d** synthetisiert.



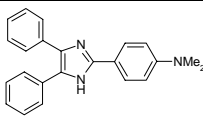
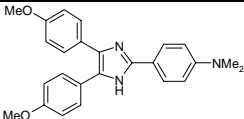
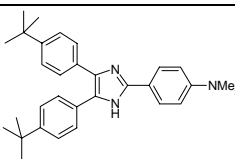
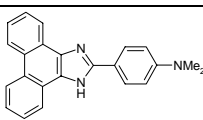
3.3.7.1 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von 124a-d und 125a-d

Die Substituenten in Verbindung **124b** und **124c** beeinflussen das Absorptionsmaximum im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung **124a** nur geringfügig. Die Absorptionsmaxima von **124a-c** variieren nur um 2-3 nm (siehe Tab. 22). Dagegen verschiebt sich die Absorptionsbande vom trichromophoren Phenanthroimidazol **124d** gegenüber **124a** um 14 nm bathochrom. Vergleicht man die einfachen Imidazole **125a-d** (siehe Tab. 23), erkennt man, dass sich das Absorptionsmaximum von **125a** (327nm) durch Substitution mit Methoxygruppen wie in **125b** um 6 nm hypsochrom nach 321 nm verschiebt. Die Fixierung der Phenylgruppen wie in **125d** bewirkt gegenüber **125a** eine Rotverschiebung um 3 nm. Die Absorptionsmaxima der trichromophoren Verbindungen **124a-d** sind gegenüber den monochromophoren Imidazolen **125a-d** um 47-58 nm bathochrom verschoben.

Tab. 22: UV/VIS-Absorption von **124a-d** in DMSO, Emission in DMSO, Chloroform und Toluol, Stokes-Verschiebung in DMSO und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform

						
R =	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ) DMSO	FL [nm] DMSO	FL [nm] CHCl ₃	FL [nm] Toluol	SS [cm ⁻¹] DMSO	Φ (%) CHCl ₃
 124a	374 (75340)	426	418	411 432 (sh)	3260	18
 124b	377 (78950)	423	420	414 434 (sh)	2880	8
 124c	376 (87080)	423	419	414 433 (sh)	2950	13
 124d	388 (94960)	431	431 445	421 442 (sh)	2570	48

Tab. 23: UV/VIS-Absorption von **125a-d** in DMSO, Emission in DMSO und Toluol, Stokes-Verschiebung in DMSO und Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform

Verbindung	UV/VIS λ_{max} [nm] (ϵ) DMSO	FL [nm] DMSO	FL [nm] Toluol	SS [cm ⁻¹]	Φ (%)
 125a	327 (36200)	440	412	7850	—
 125b	321 (31550)	415	407	7050	—
 125c	326 (37690)	423	406	7030	2
 125d	330 (19690)	446	394 410	7880	—

Die Absorptionskoeffizienten von **125a,b,c** liegen mit Ausnahme von **125d** um 17-31% unterhalb des dreifachen Werts der Vergleichsverbindungen **125a-c**. Der Absorptionskoeffizient von Verbindung **125d** (94960) ist um 61 % größer als der von **125d** (3 x 19690 = 59070).

Die Stokes-Verschiebungen der monochromophoren Imidazole **125a,b,c** und **125d** liegen bei großen Werten von 7030-7880 cm⁻¹. Dagegen weisen die Triimidazole **124a,b,c** und **124d** nur relativ kleine Stokes-Verschiebungen von 2570-3260 cm⁻¹ auf.

Sowohl die monochromophoren Imidazole **125a-d** als auch die Triimidazole **124a-d** weisen eine positive Emissionssolvatochromie auf. Der Solvatochromieumfang für das Lösungsmittelpaar Toluol/Dimethylsulfoxid der monochromophoren Imidazole **125a-d** umfasst 8-52 nm (470-2950 cm⁻¹), der für die Triimidazole **124a-d** 9-15 nm (510-850 cm⁻¹). Die Fluoreszenzspektren der Triimidazole **124a-d** in Toluol zeichnen sich durch ein Hauptbande und eine um etwa 20 nm bathochrom verschobene Schulter aus. Werden die Fluoreszenzspektren von **124a-d** in Chloroform oder Dimethylsulfoxid aufgenommen, erscheint die Schulter nicht (siehe Abb. 45). Bei den Emissionsspektren von **125a-c** tritt diese Schulter nicht auf. Das Fluoreszenzspektrum von Verbindung **125d** in Toluol zeigt dagegen zwei Banden auf, eine bei 394 nm und die andere bei 410 nm. Eine Erklärung für die in Toluol zusätzliche Schulter kann einerseits durch das Auftreten einer Schwingungsstruktur,

die in Dimethylsulfoxid durch Linienverbreiterung „verwischt“ wird, gegeben werden. Andererseits können TICT-Zustände (siehe 3.3.5.1), die schon an anderen Triphenylaminderivaten^[165] festgestellt wurden, eine duale Fluoreszenz bewirken. Hier könnte es sich um TICT-Zustände handeln, die ein zum *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) inverses Fluoreszenzmuster zeigen, das in polaren Lösungsmitteln zwei Emissionsbanden aufweist. Bei 4-Dimethylamino-4'-cyanostilben^[166] ist im Gegensatz zu DMABN im unpolaren Lösungsmittel eine duale und im polaren eine einfache Fluoreszenz zu beobachten. Man geht davon aus, dass die zwei Banden im unpolaren Lösungsmittel die B-Bande und die A-Bande sind und im polaren Lösungsmittel nur noch die A-Bande zu erkennen ist.

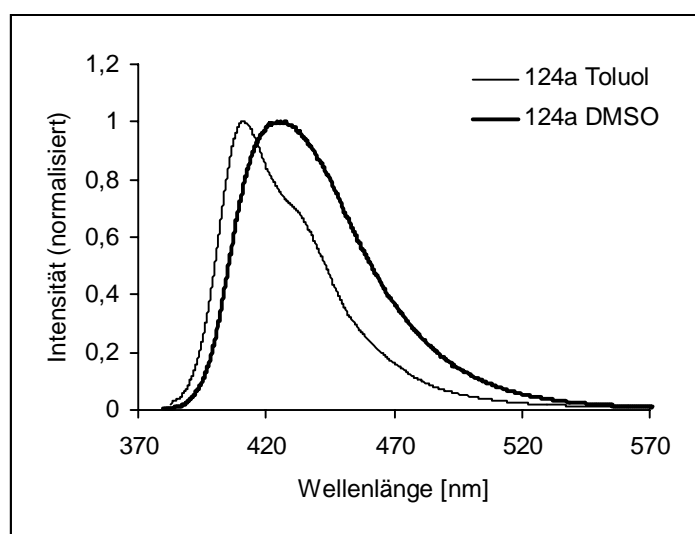
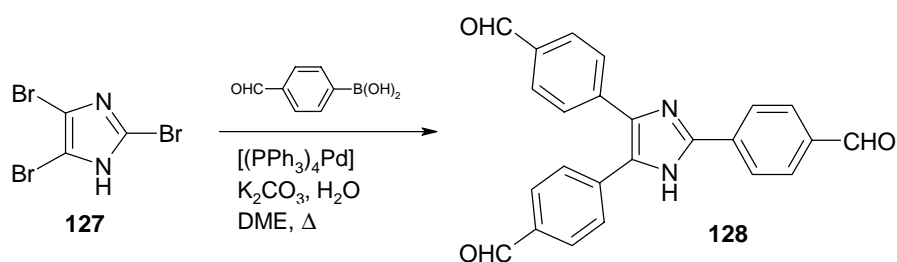


Abb. 45: Emission von **124a** in Toluol und DMSO

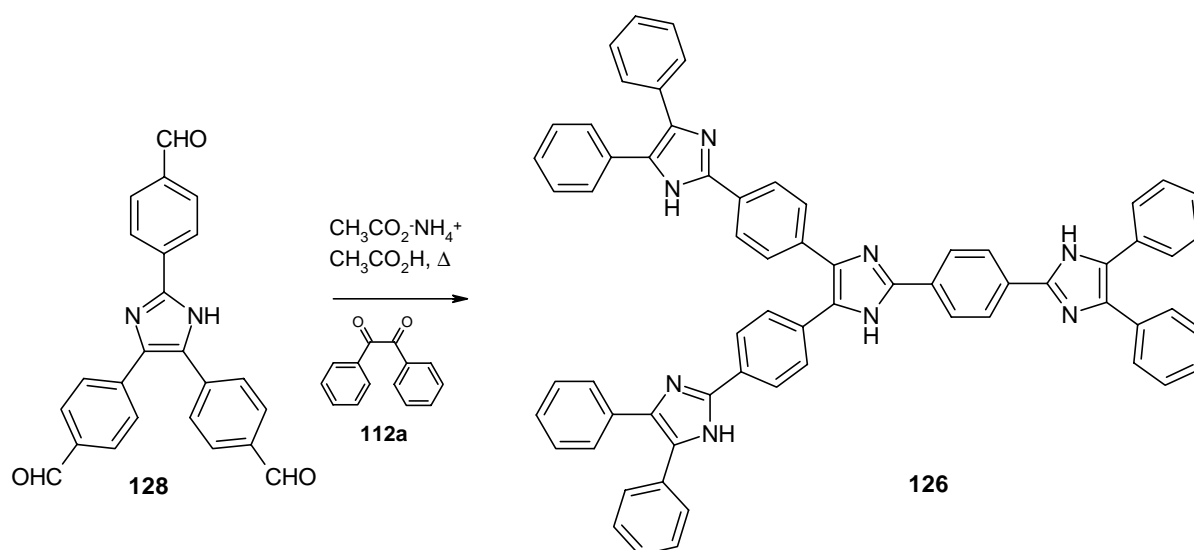
Die kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten (8-48 %) von **124a-d** sprechen ebenfalls für das Auftreten von TICT-Zustände bei diesen Verbindungen.

3.3.8 Ein sternförmiges Imidazol mit Imidazolzentraleinheit **126**

Die vorrangegangenen sternförmigen Lophin- und Lophin-analogen Verbindungen basieren auf einem symmetrischen Aufbau durch die Brückenmoleküle. Neben dem Einsatz der Tri-aldehyde **95-98** besteht aber noch die Möglichkeit unsymmetrisch Sterne aufzubauen. Hier bietet sich das Imidazol, das in 2,4,5-Position substituiert werden kann, an. Aus dem 2,4,5-Tribromimidazol **127** kann über eine Suzuki-Kupplung mit 4-Formylphenylboronsäure der Tri-aldehyd **128** synthetisiert werden.



Der Trialdehyd **128** kann säulenchromatographisch gereinigt werden. **128** kann mit Benzil **112a** und einem Überschuss an Ammoniumacetat in Eisessig zu Verbindung **126** umgesetzt werden.



Die Verbindung **126** kann säulenchromatographisch von Nebenprodukten befreit werden und fällt als gelbes Pulver an.

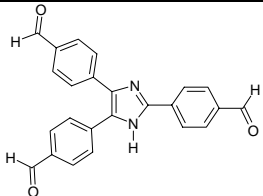
3.3.8.1 UV/VIS- und Fluoreszenzspektren von **126** und **128**

Der Trialdehyd **128** absorbiert in Chloroform bei 358 nm. Im Vergleich mit den Absorptionsmaxima der Trialdehyde **95-98** liegt er im Bereich des dreifach formylierten Triphenylamins **98** (374 nm). Das Emissionsmaximum der Verbindungen **128** erscheint bei 453 nm. Die daraus resultierende Stokes-Verschiebung ergibt sich zu 5850 cm^{-1} , die damit gegenüber dem Trialdehyd **98**, der bei 463 nm emittiert, bei größeren Werten liegt. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **128** beträgt in Chloroform 48 %.

Das Triimidazol **126** absorbiert bei 363 nm in Toluol und weist eine schwache positive Solvatochromie auf. Beim Lösungsmittelwechsel Toluol/Dimethylsulfoxid verschiebt sich das Absorptionsmaximum um 3 nm (440 cm^{-1}) bathochrom. Das Emissionsmaximum zeigt ebenfalls nur eine schwache Solvatochromie für das Lösungsmittelpaar

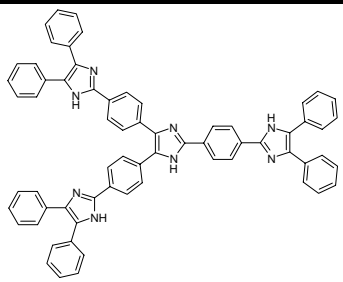
Toluol/Dimethylsulfoxid. **126** emittiert in Toluol bei 435 nm und in Dimethylsulfoxid bei 439 nm.

Tab. 24: UV/VIS-Absorption, Emission, Stokes-Verschiebung und Fluoreszenzquantenausbeute (bezogen auf Perylen) von **128** in Chloroform

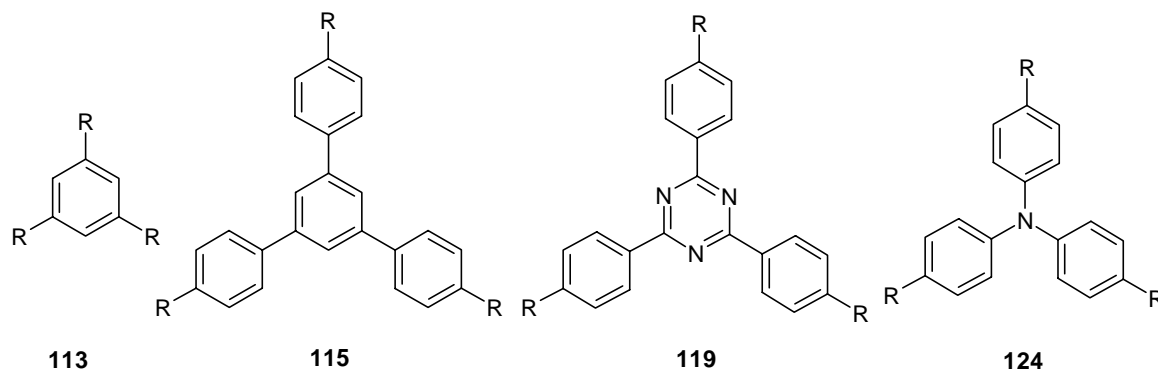
128	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ) CHCl ₃	FL [nm] CHCl ₃	SS [cm ⁻¹] CHCl ₃	Φ (%) CHCl ₃
	358 (26190)	453	5850	48

Die Stokes-Verschiebungen errechnen sich zu 4560 cm⁻¹ bzw. 4320 cm⁻¹. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt in Dimethylsulfoxid bei 38 %. Verbindung **126** lässt sich gut mit dem Triphenylaminderivat **124a** vergleichen. Die Absorptionsmaxima in Dimethylsulfoxid von **126** (369 nm) und **124a** (374 nm) differieren nur um 5 nm. Allerdings weist **124a** gegenüber **126** einen größeren Emissionssolvatochromieumfang von 15 nm (850 cm⁻¹) für das Lösungsmittelpaar Toluol/Dimethylsulfoxid auf. Die Stokes-Verschiebung von **126** (4320 cm⁻¹) ist aber im Vergleich mit **124a** (3260 cm⁻¹) größer.

Tab. 25: UV/VIS-Absorption und Emission von **126** in Toluol und DMSO, Stokes-Verschiebung und Fluoreszenzquantenausbeute in DMSO

126	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ) Toluol	FL [nm] Toluol	UV/VIS λ_{\max} [nm] (ϵ) DMSO	FL [nm] DMSO	SS [cm ⁻¹] DMSO	Φ (%) DMSO
	363 (78420)	435 452 (sh)	369 (75000)	439 452 (sh)	4320	38

3.3.9 Vergleich der Absorptions- und Emissionseigenschaften der Substanzklassen 113, 115, 119 und 124



Beim Vergleich der Absorptionsmaxima der Verbindungsklassen **113**, **115**, **119** und **124** ist zu erkennen, dass durch Vergrößerung des Systems **113** um drei Phenyleinheiten auf **115** die Absorptionsmaxima um ungefähr 22 nm bathochrom verschoben werden (mit Ausnahme der Phenanthroimidazole **113d** und **115d**). Die Verschiebung der Absorptionsbande des Phenanthroimidazols **113d** gegenüber **115d** fällt um einiges geringer aus und beträgt nur 5 nm. Wird aber statt Benzol als Brückenmolekül der Akzeptor Triazin zwischen die einzelnen Imidazoleinheiten eingeführt – Vergleich der Substanzklassen **115** und **119** – verschieben sich die Absorptionsmaxima um 50-60 nm zu größeren Wellenlängen (wiederum mit Ausnahme der Phenanthroimidazole **115d** und **119d**). Die Absorptionsmaxima der Phenanthroimidazole **115d** und **119d** unterscheiden sich nur um 24 nm. Dagegen bringt die Verknüpfung der Imidazolarme über einen Donor wie bei der Verbindungsklasse **124** im Vergleich mit der Verbindungsklasse **115** nur eine Rotverschiebung der längstwelligen Absorptionsbande von 21-31 nm. Auch hier zeichnen sich die Phenanthroimidazole **115d** und **124d** durch eine kleinere Verschiebung von 11 nm aus. In Abb. 46 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **113a**, **115a**, **119a** und **124a** als Beispiele für die Substanzklassen **113**, **115**, **119** und **124** dargestellt. Während die Verbindungsklasse **113** eine negative Solvatochromie für das Lösungsmittelpaar Chloroform/Dimethylsulfoxid aufweist, stellt man für die Verbindungsklassen **115** und **119** positive Solvatochromie fest. Für Verbindungsklasse **124** ist in den Absorptionsspektren keine Solvatochromie feststellbar.

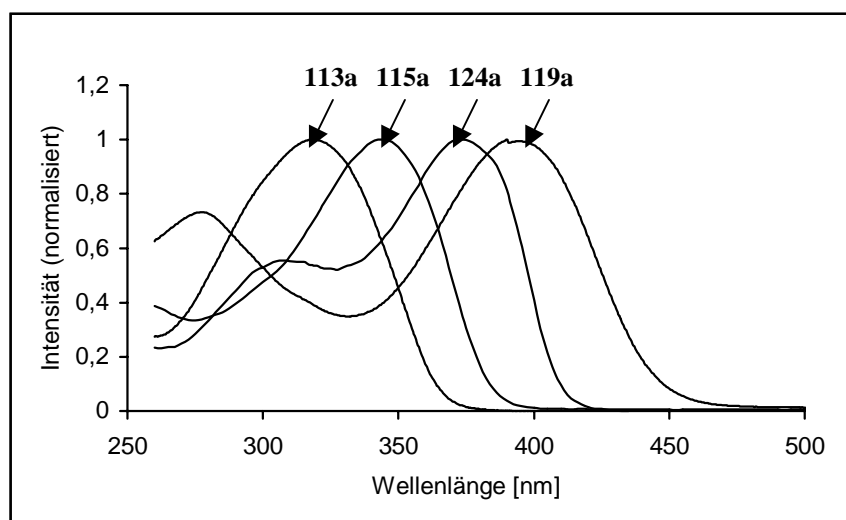


Abb. 46: Absorption von **113a**, **115a**, **119a** und **124a** in Dimethylsulfoxid

Die Verbindungsklassen **115**, **119** und **124** weisen eine positive Emissionssolvatochromie auf, Verbindungsklasse **113** eine negative Emissionssolvatochromie. Der Solvatochromieumfang für das Lösungsmittelpaar Toluol/Dimethylsulfoxid nimmt von der Verbindungsklasse **124** mit 9-15 nm ($510\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) über die Verbindungsklasse **115** mit 25-47 nm ($1470\text{-}2480\text{ cm}^{-1}$) zu Verbindungsklasse **119** mit 35-96 nm ($1430\text{-}3980\text{ cm}^{-1}$) zu. Die negative Solvatochromie von Verbindungsklasse **113** beträgt für den Lösungsmittelwechsel Chloroform/Dimethylsulfoxid 2-8 nm ($120\text{-}960\text{ cm}^{-1}$). Abb. 47 zeigt die Fluoreszenzspektren der Verbindungen **113a**, **115a**, **119a** und **124a** in Dimethylsulfoxid.

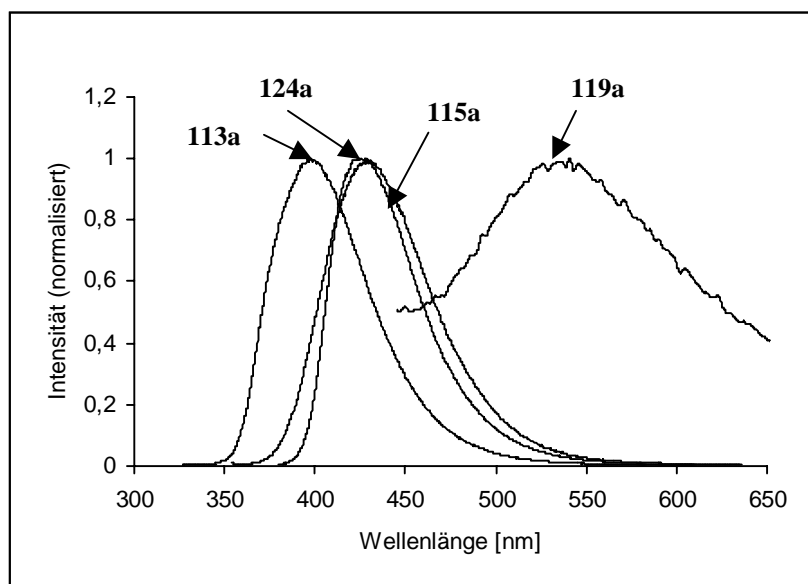


Abb. 47: Emission in Dimethylsulfoxid von **113a**, **115a**, **119a** und **124a**

Beim Vergleich der Absorptionsspektren (Abb. 46) und der Emissionsspektren (Abb. 47) kann man gut erkennen, dass sich die Verbindungsklassen durch unterschiedlich große

Stokes-Verschiebungen auszeichnen. Verbindungsklasse **124** fällt mit relativ kleinen Stokes-Verschiebungen von 2570-3260 cm^{-1} im Vergleich mit den anderen Verbindungsklassen, die Stokes-Verschiebungen bis zu 6300 cm^{-1} aufweisen, aus dem Rahmen. Allgemein fallen die Stokes-Verschiebungen der Phenanthroimidazole **113d**, **115d** und **124d** mit Ausnahme von **119d** kleiner aus, als die der Phenyl substituierten Imidazole. Dies ist auf die Fixierung und Planarisierung der Phenylreste im Phenanthroimidazol gegenüber den Diphenylimidazolen zurückzuführen.

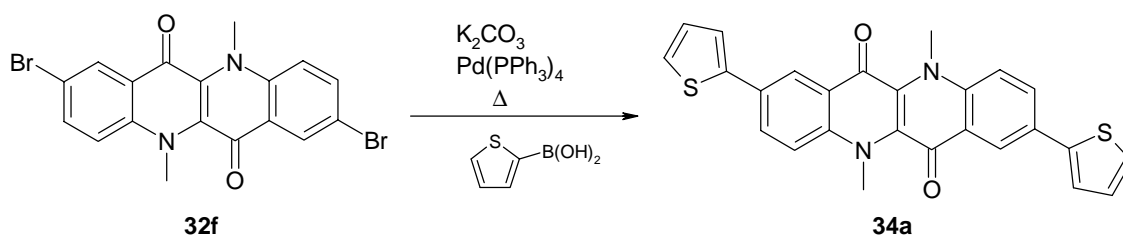
Auch die Fluoreszenzquantenausbeuten unterscheiden sich zwischen den Substanzklassen **113**, **115**, **119**, und **124**. Die größten Fluoreszenzquantenausbeuten weist Verbindungsklasse **115** auf, gefolgt von den Triazinen **119**. Die Verbindungsklasse **113** und **124** fluoreszieren nicht mehr ganz so intensiv. Auffällig ist aber, dass alle Methoxyverbindungen **113b**, **115b**, **119b** und **124b** erheblich niedrigere Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen als die anderen Derivate.

C Zusammenfassung

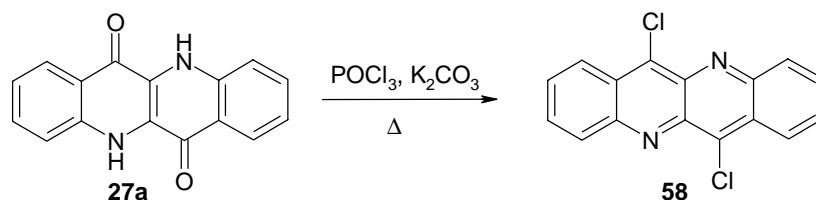
1. Durch *N*-Alkylierung können sowohl 2,8- als auch 3,9-Dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dione (Epindolidione) löslich gemacht werden. Als Methylierungsmittel bewährte sich besonders *p*-Toluolsulfonsäuremethylester in Kombination mit der Base Kaliumcarbonat.



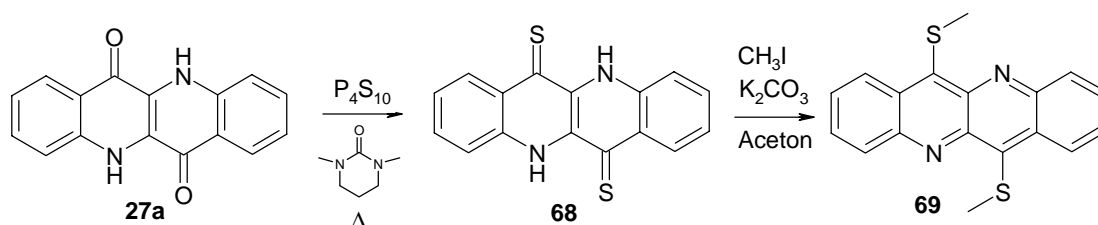
- 1.1. Die als Nebenprodukt entstehenden monoalkylierten Verbindungen können säulenchromatographisch von den Dialkylderivaten abgetrennt werden und zeichnen sich durch um 12 nm kürzerwellige Emissionsmaxima und kleinere Stokes-Verschiebungen gegenüber den Dialkylepindolidionen aus.
- 1.2. Die alkylierten Verbindungen absorbieren im Bereich 457-494 nm und emittieren bei 464-528 nm. Sie weisen sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 98 % auf.
- 1.3. Photostabilitätsmessungen von *N,N*-Dimethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**32d**) und *N,N*-Dibutyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**32b**) ergeben gute Resultate.
- 1.4. CV-Messungen von *N,N*-Dimethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**32d**) und 2,8,*N,N*-Tetramethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**32e**) zeigen, dass die Verbindungen leicht reduziert werden können ($E_1^{\text{Red}} = -1.17$ für **32d** und $E_1^{\text{Red}} = -1.22$ für **32e**). Werden sie in OLEDs eingesetzt, kann Aluminium statt der empfindlichen Calciumkathode verwendet werden.
- 1.5. Es konnten OLEDs mit **32d** und **32e** als Emmitter gebaut werden, die intensive grüne Emission aufweisen.
- 1.6. Mittels Suzuki-Kupplung gelingt es neue 2,8- und 3,9-Aryl substituierte Epindolidione herzustellen wie z. B. **34a**.



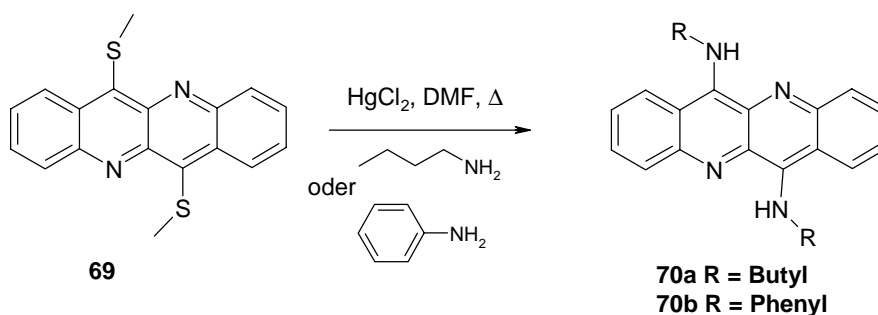
- 1.7. Die 3,9-Isomere absorbieren und emittieren kürzerwellig als die in 2,8-Stellung substituierten Verbindungen und weisen geringere Fluoreszenzquantenausbeuten auf.
2. Neben der Chlorierung von Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**27a**) mittels Phosphorylchlorid unter Zugabe von Kaliumcarbonat



gelingt durch Schwefelung mit Phosphorpentasulfid und anschließender Methylierung der Zugang zu den Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridinen (Epindolinen).

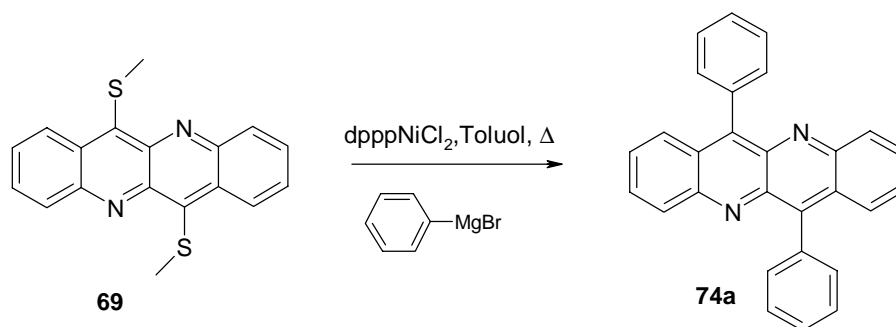


- 2.1. Verbindung **69** kann mit aliphatischen und aromatischen Stickstoffnucleophilen mit Quecksilberdichlorid als Katalysator zu 6,12-Diaminoepindolinen umgesetzt werden wie z. B. mit Butylamin zu **70a** und mit Anilin zu **70b**.

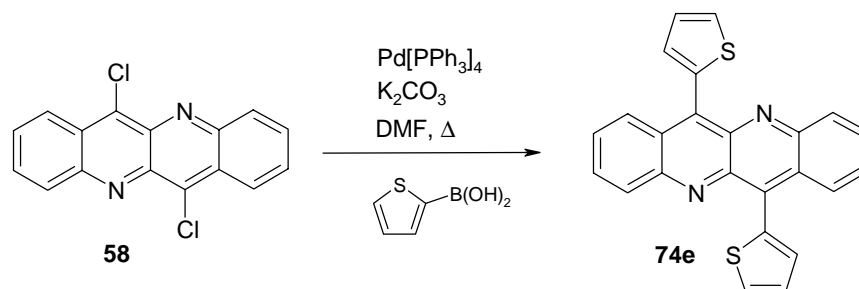


Die Verbindungen absorbieren im Bereich von 481-547 nm und emittieren bei 506-571 nm. Hier zeichnet sich *N,N'*-Dibutyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-diamin **70a** durch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aus, während die mit aromatischen Aminen substituierten Epindoline nur schwach oder gar nicht fluoreszieren.

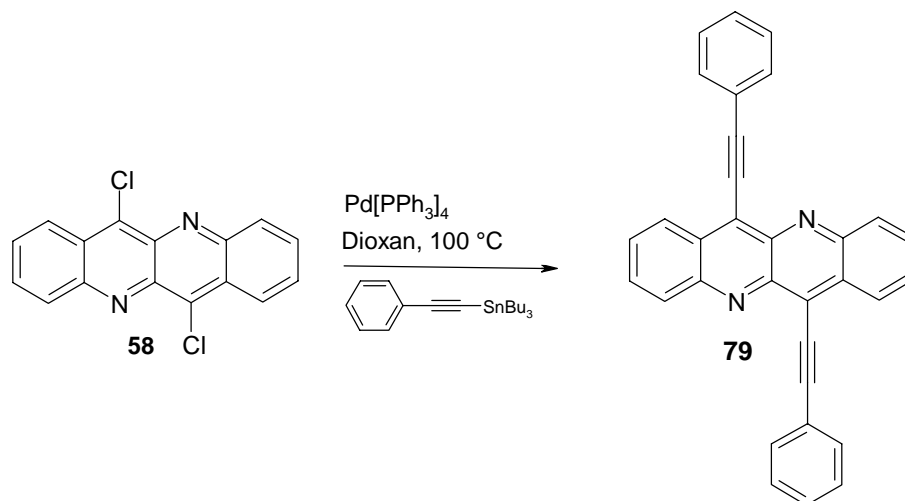
- 2.2. Über die Kumada-Kupplung kann Verbindung **69** mit Arylmagnesiumbromiden umgesetzt werden wie z.B. mit Phenylmagnesiumbromid zu **74a**.



2.3. Die Dichlorverbindung **58** lässt sich unter Suzuki-Bedingungen mit Arylboronsäuren kuppeln wie z.B. mit Thienylboronsäure zu **74e**.



2.4. Unter Palladiumkatalyse können Alkynyltrialkylstannane mit der Dichlorverbindung **58** zur Reaktion gebracht werden (Stille-Kupplung).

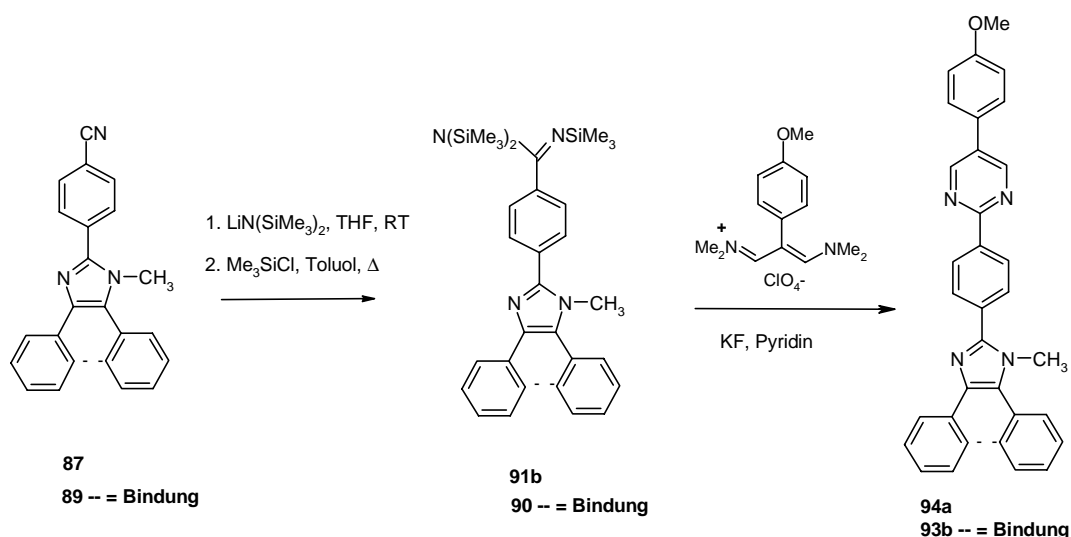


Hier muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschritten wird, da sonst Zersetzung eintritt.

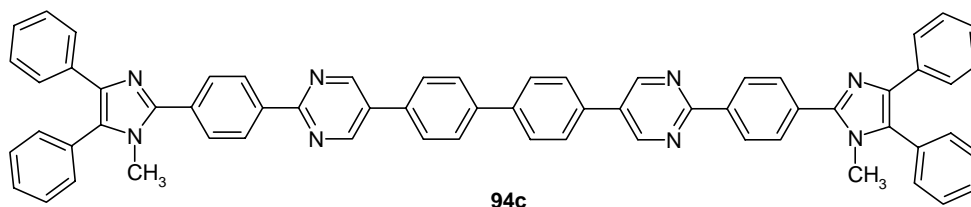
2.5. Die Absorptionsmaxima der Aryl substituierten Epindoline liegen bei 476-553 nm, die Fluoreszenzmaxima bei 523-645 nm. Die Verbindungen weisen große Stokes-Verschiebungen auf. Dies kann auf eine Verdrillung zwischen dem Epindolingrundkörper und den Arylsubstituenten im Grundzustand zurückgeführt werden, die durch AM1-Rechnungen und Röntgenstrukturen belegt werden kann.

Verbindung **74e** besitzt in dieser Verbindungsreihe die größte Stokes-Verschiebung von 81 nm (2800 cm^{-1}).

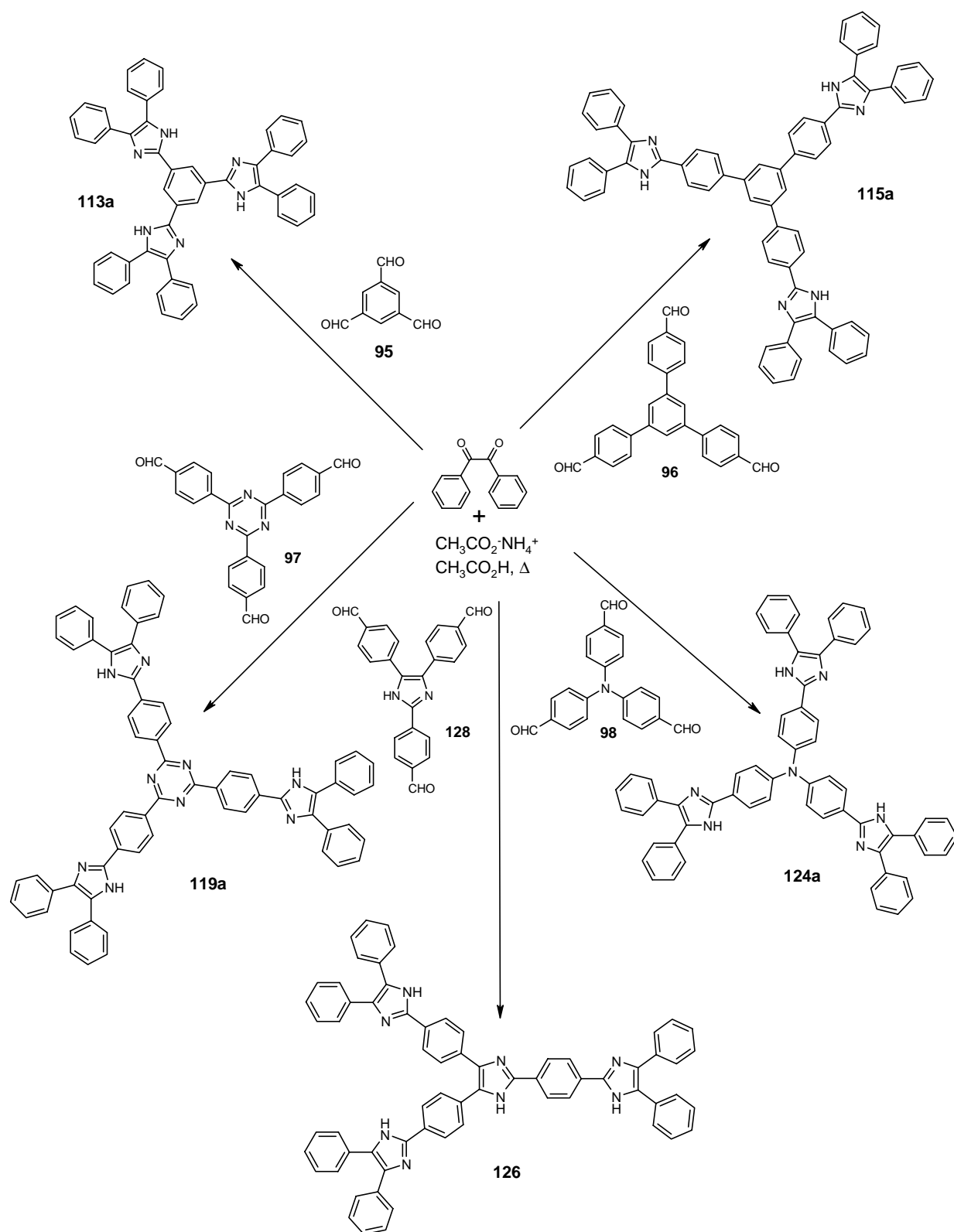
3. *N*-Lithiumhexamethyldisilazan addiert an die *N*-methylierten Imidazolylbenzonnitrile **87** und **89** und man erhält nach der Umsetzung mit Trimethylchlorsilan die persilylierten Amidine **91b** und **90**. Diese lassen sich mit Vinamidiniumsalzen zu Pyrimidine wie z. B. **93b** und **94a** kondensieren.



Diese Synthese eignet sich auch, um mit bifunktionellen Vinamidiniumsalzen dichromophore Systeme aufzubauen wie z. B. Verbindung **94c**.



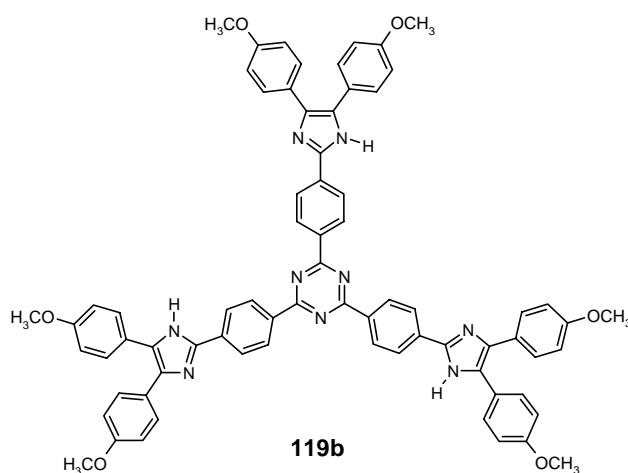
- 3.1. Die farblosen bis gelben Verbindungen fluoreszieren intensiv blau bis türkis und haben sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 100 %. Sie weisen außerdem eine starke Emissionssolvatochromie auf. Der Solvatochromieumfang von z. B. Verbindung **94c** beträgt für das Lösungsmittelpaar Toluol/Dimethylsulfoxid 68 nm (3130 cm^{-1}). Neben der hohen Fluoreszenzquantenausbeute zeichnen sich die Verbindungen durch außerordentlich große Stokes-Verschiebungen von bis zu 144 nm (7820 cm^{-1}) und gute Photostabilitäten aus.
4. Es können durch Kondensation verschiedener Trialdehyde **95**, **96**, **97**, **98** und **128** mit aromatischen 1,2-Diketonen und Ammoniumacetat in Eisessig sternförmige trichromophore Imidazole aufgebaut werden.



4.1. Die fünf Verbindungsklassen **113**, **115**, **119**, **124** und **126** zeichnen sich durch große molare Absorptionskoeffizienten, große Stokes-Verschiebungen und mäßige bis hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aus. Die Verbindungsklasse **124** weist die kleinsten Fluoreszenzquantenausbeuten auf, da die Intensität der Fluoreszenz durch TICT-

Zustände abgeschwächt wird. In den Absorptionsspektren aber noch stärker ausgeprägt in den Fluoreszenzspektren der Verbindungsklassen **115** und **119** ist eine positive Solvatochromie feststellbar. Für die Verbindungsklasse **124** findet man nur eine Solvatochromie in der Fluoreszenz.

HRS-Messungen von Verbindung **119b** bei einer Fundamentalwellenlänge von 1500 nm ergeben eine molare Hyperpolarisierbarkeit β von $28.8 \cdot 10^{-30}$ esu, ein im Vergleich mit *p*-Nitroanilin $\beta^{1500} = 18 \cdot 10^{-30}$ esu guter Wert.



D Experimenteller Teil

^1H NMR-Spektren:	Bruker ARX 300 (300 MHz) Varian VXR 400 S (400MHz) Bruker AMX 600 (600 MHz).
^{13}C NMR-Spektren:	Bruker ARX 300 (75 MHz) Varian VXR 400 (100 MHz) Bruker AMX 600 (150 MHz).
IR-Spektren:	Perkin-Elmer 125, Bruker IFS 45.
UV/VIS-Spektren:	Perkin-Elmer Lambda 16. OMEGA 20 BRUINS INSTRUMENTS
Schmelzpunkte:	Büchi SMP-20, Reichert Thermovar Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.
Elementaranalysen:	Mikrochemisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Ludwig-Maximilians-Universität München.
Röntgenstrukturanalysen:	Röntgenstrukturanalysen 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 Perkin Elmer 3000 Fluoreszenz Spektrometer

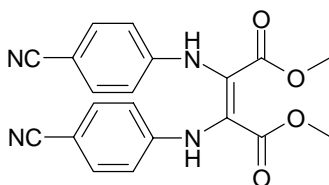
Massenspektren

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 Quellentemperatur 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⁺-Ionenstrahl von 20 kV ionisiert (DIP/FIB).

Allgemeine experimentelle Hinweise

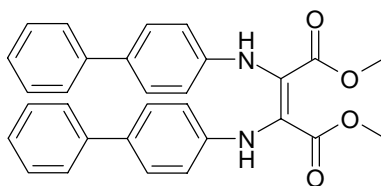
Alle Experimente mit sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter N₂-Schutzgas durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[167] getrocknet. Zur Elementaranalyse wurden Festkörper im Vakuum bei einer Maximaltemperatur von 50 °C unterhalb ihres Schmelzpunktes getrocknet. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. Ausgangsverbindungen, für die keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben wurden, sind im Handel erhältlich.

1. Dimethyl-2,3-bis(4-cyanophenylamino)-maleat (**14e**)



Verbindung 14e: Dihydroxyfumarsäuredimethylester^[27] (**12**) (4.00 g, 22.7 mmol), 4-Aminobenzoesäurenitril (5.91 g, 50.0 mmol) und 0.3 ml konz. Salzsäure wurden in 20 ml wasserfreiem Methanol 7 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und aus Butanol umkristallisiert. Ausbeute 6.54 g (77%) hellgelbes Pulver. Schmp. 216-218 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3071 \text{ cm}^{-1}$, 2999, 2950, 2560, 2222, 1743, 1595, 1509, 1480, 1457, 1434, 1416, 1374, 1341, 1294, 1268, 1244, 1202, 1173, 1039, 983, 834, 804, 776, 766, 716, 686, 655, 636, 598, 572, 550, 493, 463. – ¹H NMR (600 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 3.70$ (s, 6 H, OCH₃), 6.66 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, NHCCH), 7.53 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, NHCCHCH), 8.80 (s, 2 H, NH). – ¹³C NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 52.9, 101.0, 116.3, 120.0, 124.4, 133.4, 134.0, 146.6, 165.2$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 379 \text{ nm} (22740), 293 (25460)$. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 461 \text{ nm}$. – MS (70 eV); *m/z* (%): 376 (100) [M⁺], 316 (13), 284 (12), 257 (57), 143 (13), 129 (32), 102 (33). – C₂₀H₁₆N₄O₄ (376.3): ber. C 63.83, H 4.29, N 14.89; gef. C 63.30, H 4.29, N 14.78.

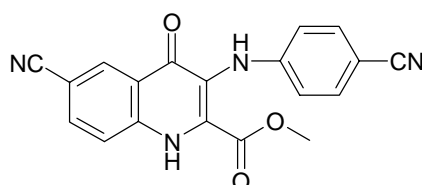
2. Dimethyl-2,3-bis(4-diphenylamino)-maleat (**14f**)



Verbindung 14f: Dihydroxyfumarsäuredimethylester^[27] (**12**) (2.60 g, 14.8 mmol), 4-Diphenylamin (5.00 g, 29.6 mmol) und 1 ml konz. Salzsäure wurden in 50 ml wasserfreiem Methanol 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit kaltem Methanol gewaschen und aus Butanol umkristallisiert. Ausbeute 5.80 g (82%) gelbes Pulver. Schmp. 198-199 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$, 2952, 1893, 1744, 1694, 1666, 1610, 1582, 1568, 1521, 1489, 1458,

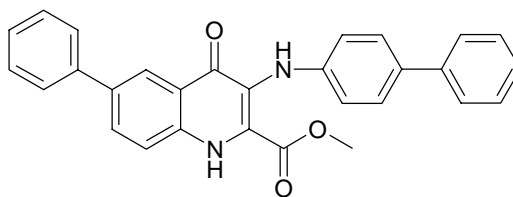
1433, 1401, 1316, 1298, 1281, 1267, 1244, 1206, 1115, 1075, 1025, 968, 886, 832, 798, 763, 722, 698, 646, 573, 542, 498, 410. – ^1H NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.68 (s, 6 H, OCH_3), 6.81 (d, 3J = 7.8 Hz, 4 H, NHCCH), 7.39-7.44 (m, 6 H, phenyl), 7.48 (d, 3J = 8.4, 4 H, NHCCHCH), 7.58 (d, 3J = 7.8 Hz, 4 H, phenyl), 8.01 (s, 2 H, NH). – ^{13}C NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 51.9, 116.8, 124.5, 125.5, 126.4, 127.2, 128.7, 132.2, 139.7, 143.6, 165.4. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 374 nm (15990), 304 (28740). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 381 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 478 (100) $[\text{M}^+]$, 386 (17), 359 (23), 179 (12), 169 (9), 152 (14). – $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (478.6): ber. C 75.30, H 5.48, N 5.85; gef. C 75.22, H 5.49, N 5.77.

3. 2-Methoxycarbonyl-3-(*p*-cyanphenylamino)-6-cyano-4-chinolon (15e)



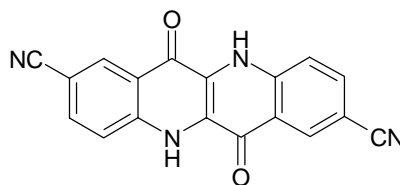
Verbindung 15e: **14e** (3.60 g, 9.57 mmol) wurde in 45 ml 220 °C heißes "Dowtherm A" portionsweise zugegeben und 20 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Petrolether gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 2.70 g (82%) orange Plättchen. Schmp. 257-260 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3306 cm^{-1} , 3087, 2958, 2222, 1702, 1628, 1607, 1574, 1512, 1494, 1478, 1436, 1417, 1356, 1316, 1275, 1258, 1245, 1228, 1176, 1129, 1060, 1023, 975, 950, 914, 832, 785, 765, 716, 597, 544, 528, 448. – ^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.81 (s, 3 H, OCH_3), 6.73 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, NHCCH), 7.49 (d, 3J = 8.6, 2 H, NHCCHCH), 8.00 (d, 3J = 8.7 Hz, 1 H, CH (8)), 8.04 (d, 3J = 8.8 Hz, 4J = 1.8 Hz, 1 H, CH (7)), 8.35 (s, 1 H, NH), 8.49 (s, 4J = 1.5 Hz, 1 H, CH (5)). – ^{13}C NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 53.3, 72.2, 98.5, 105.5, 114.7, 118.5, 120.1, 120.7, 123.5, 123.6, 131.3, 132.8, 133.7, 140.7, 149.8, 162.6, 173.0. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 405 nm (5886) (sh), 297 (20530). – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{max} = 591 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 344 (100) $[\text{M}^+]$, 312 (84) $[\text{M}^+ - \text{CH}_4\text{O}]$, 284 (89) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$. – $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ (344.3): ber. C 66.28, H 3.51, N 16.27; gef. C 65.88, H 3.53, N 16.34.

4. 2-Methoxycarbonyl-3-(*p*-diphenylamino)-6-phenyl-4-chinolon (15f)



Verbindung 15f: **14f** (2.00 g, 4.18 mmol) wurde in 20 ml 150 °C heißes “Dowtherm A“ portionsweise zugegeben und 20 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Petrolether gewaschen und aus Butanol umkristallisiert. Ausbeute 1.53 g (82%) oranges Pulver. Schmp. 270-272 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3342 cm^{-1} , 3331, 3230, 3148, 3066, 3028, 2947, 1717, 1610, 1558, 1537, 1521, 1489, 1437, 1410, 1363, 1313, 1294, 1278, 1250, 1219, 1174, 1075, 1038, 1021, 1006, 974, 946, 906, 848, 825, 763, 738, 715, 697, 665, 641, 551, 514, 502. – ^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 6.81 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H) 7.26 (t, 3J = 7.2 Hz, 1 H), 7.40 (t, 3J = 7.8 Hz, 3 H), 7.45 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.51 (t, 3J = 7.2 Hz, 2 H), 7.59 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H), 7.69 (s, 1 H, NH), 7.76 (d, 3J = 7.2, 2 H), 7.98 (d, 3J = 9.0 Hz, 1 H, CH (4)), 8.05 (d, 3J = 9.0 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1 H, CH (3)), 8.36 (s, 4J = 1.8 Hz, 1 H, CH (1)). – ^{13}C NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 54.8, 62.1, 74.1, 117.6, 121.8, 124.1, 125.4, 127.0, 127.6, 128.0, 128.5, 129.0, 129.4, 130.6, 131.0, 131.4, 132.2, 132.8, 136.6, 139.6, 141.1, 142.2, 147.1, 165.4, 175.6. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 436 nm (4291) (sh), 317 (26210), 272 (31080). – MS (70 eV); m/z (%): 446 (100) $[\text{M}^+]$, 414 (61) $[\text{M}^+ - \text{CH}_4\text{O}]$. – $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (446.5): ber. C 78.01, H 4.97, N 6.27; gef. C 78.37, H 4.97, N 6.31.

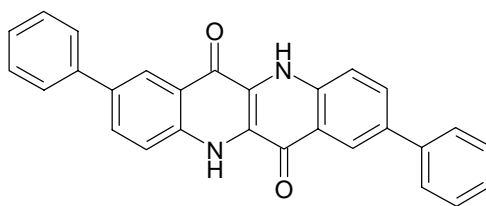
5. 2,8-Dicyano-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-(5,12-H)-dion (27e)



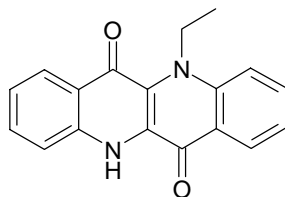
Verbindung 27e: Zu einer 100 °C heißen Schmelze aus 17 g Aluminiumchlorid und 1.7 g Natriumchlorid wurde **15e** (1.50 g, 4.36 mmol) zugefügt und 60 min unter Rühren bei 150 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und 500 ml Eiswasser langsam zugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert (Nutsche), säurefrei gewaschen, 16 h in 500 ml Wasser gerührt,

abfiltriert (Nutsche), zwei mal in heißem Dimethylsulfoxid und zwei mal in heißem Methanol digeriert. Ausbeute 1.24 g (91%) oranges Pulver. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3214 cm^{-1} , 3142, 3084, 3014, 2227, 1626, 1590, 1568, 1510, 1469, 1405, 1375, 1302, 1248, 1201, 1172, 1150, 969, 912, 844, 785, 655, 594, 555, 495, 453, 422. – ^1H NMR (600 MHz, D_2SO_4): δ = 7.99 (d, 3J = 9.6 Hz, 2 H, CH (4,10)), 8.03 (d, 3J = 9.6 Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.88 (s, 2 H, CH (1,7)). – ^{13}C NMR (600 MHz, D_2SO_4): δ = 95.8, 102.1, 104.1, 104.3, 108.4, 115.9, 123.1, 144.3, 150.6. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 449 nm (15100), 423 (11300), 402 (7500), 360 (24400), 286 (71200). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 458 nm, 489. – MS (70 eV); m/z (%): 312 (100) [M^+]. – $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (330.3): ber. C 65.45, H 3.05, N 16.96; gef. C 65.41, H 2.78, N 16.66.

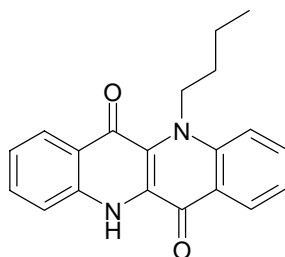
6. 2,8-Diphenyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-(5,12-H)-dion (27f)^[30]



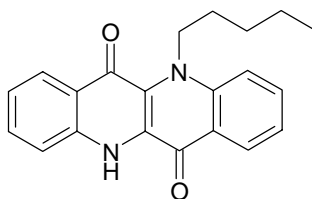
Verbindung 27f: **15f** (1.20 g, 2.69 mmol) wurde in 20 g Polyphosphorsäure innerhalb von 60 min unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Nach 4 h wurde das Reaktionsgemisch auf 50 °C abgekühlt und 500 ml Wasser langsam zugefügt, so dass die Temperatur im Reaktionsgefäß 100 °C nicht überschritt. Der Niederschlag wurde abfiltriert (Nutsche), 16 h in 500ml Wasser gerührt, abfiltriert (Nutsche), zwei mal in heißem Dimethylsulfoxid und zwei mal in heißem Methanol digeriert. Ausbeute 1.00 g (89%) oranges Pulver. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3212 cm^{-1} , 3156, 1631, 1578, 1559, 1524, 1493, 1469, 1442, 1405, 1377, 1298, 1268, 1249, 1186, 1150, 1105, 1077, 1039, 1021, 892, 832, 802, 765, 715, 699, 666, 603, 553, 538, 502, 456. – ^1H NMR (600 MHz, D_2SO_4): δ = 7.67-7.73 (m, 10 H, phenyl), 8.16 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, CH (4,10)), 8.30 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.53 (s, 2 H, CH (1,7)). – ^{13}C NMR (600 MHz, D_2SO_4): δ = 96.5, 100.0, 100.7, 102.0, 107.1, 107.2, 107.8, 114.6, 119.7, 119.9, 121.0, 122.2, 140.8. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ relativ) = 463 nm (9610), 436 (6880), 350 (14270), 307 (48070). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 472 nm, 504. – MS (70 eV); m/z (%): 414 (100) [M^+], 207 (6) [M^{++}]. – $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (423.5): ber. C 79.42, H 4.52, N 6.62; gef. C 79.37, H 4.51, N 6.65.

7. *N*-Ethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (29a)

Verbindung 29a: Dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27a**) (0.50 g, 1.9 mmol) und Kaliumcarbonat (3.16 g, 22.9 mmol) wurden in 75 ml wasserfreien Dimethylsulfoxid 1 h auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäureethylester (4.21 g, 21.0 mmol) in 10 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugetropft und 1 h auf 140 °C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 10:1, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.20 g (36%) gelbe Nadelchen. Schmp. 329-331 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3253 \text{ cm}^{-1}$, 1623, 1597, 1577, 1551, 1496, 1476, 1397, 1360, 1294, 1283, 1223, 1198, 1170, 1156, 1113, 1095, 1082, 1037, 948, 805, 792, 752, 704, 670, 562, 505, 460. – ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.72$ (t, ³*J* = 7.8 Hz, 3 H, CH₃), 5.17 (s, 2 H, NCH₂), 7.34 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, CH (2)), 7.39 (dd, ³*J* = 7.2 Hz, ³*J* = 5.4 Hz, 1 H, CH (8)), 7.52 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, CH (4)), 7.71 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 1 H, CH (3)), 7.81-7.84 (m, 2 H, CH (9,10)), 8.46 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H, CH (1)), 8.58 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, CH (7)), 9.65 (s, 1 H, NH). – ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.8, 44.1, 116.2, 117.3, 122.0, 122.2, 122.6, 125.0, 126.9, 127.3, 129.4, 133.5, 134.3, 138.1, 142.2, 172.5, 175.5$. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 457 nm (18490), 431 (12260), 328 (6640), 278 (89190). – Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}, 493$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02706$ in CHCl₃, Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 425 \text{ nm}$) = 82 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$. – MS (70 eV); m/z (%): 290 (83) [M⁺], 275 (100) [M⁺ – CH₃], 262 (78) [M⁺ – C₂H₄]. – C₁₈H₁₄N₂O₂ (290.3): ber. C 74.47, H 4.86, N 9.65; gef. C 74.22, H 4.78, N 9.90.

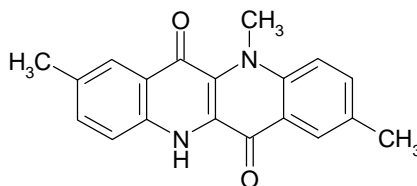
8. *N*-Butyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (29b)

Verbindung 29b: Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27a**) (0.50 g, 1.5 mmol) und Natriumhydrid (0.29 g, 12 mmol) wurden in 50 ml *N*-Methylpyrolidon 1 h auf 100 °C erhitzt, anschließend wurde 1-Iodbutan (2.58 g, 14.0 mmol) zugetropft und weiter 6 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer zur Hälfte abdestilliert und der Rückstand auf 150 ml Wasser gegossen. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 10:1, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.09 g (19%) gelbe Nadelchen. Schmp. 273-274 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 cm⁻¹, 2873, 2067, 1625, 1602, 1552, 1497, 1476, 1397, 1362, 1296, 1222, 1156, 1095, 1034, 924, 754, 703, 516, 459. – ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (t, ³J = 7.2 Hz, 3 H, CH₃), 1.53-1.59 (m, 2 H, CH₂CH₃), 2.04 (m, 2 H, NCH₂CH₂), 5.11 (m, 2 H, NCH₂), 7.32 (t, ³J = 7.2 Hz, 1 H, CH (2)), 7.38 (t, ³J = 7.8 Hz, 1 H, CH (8)), 7.55 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, CH (4)), 7.69 (t, ³J = 8.4 Hz, 1 H, CH (3)), 7.77-7.83 (m, 2 H, CH (9,10)), 8.45 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, CH (1)), 8.57 (d, ³J = 7.2 Hz, 1 H, CH (7)), 9.77 (s, 1 H, NH). – ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 14.4, 20.5, 32.7, 48.9, 116.8, 117.7, 122.2, 122.7, 123.0, 125.0, 127.3, 127.7, 129.4, 133.9, 134.6, 138.1, 143.2, 172.5, 175.5. – UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 457 nm (19770), 432 (13280), 329 (7764), 278 (91070). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 465 nm, 495. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03674$ in CHCl₃, Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 425$ nm) = 78 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\max} = 551$ nm, 513. – MS (70 eV); m/z (%): 318 (44) [M⁺], 301 (15) [M⁺ – 17], 289 (9) [M⁺ – C₂H₅], 275 (43) [M⁺ – C₃H₇], 262 (100) [M⁺ – C₄H₉]. – C₂₀H₁₈N₂O₂ (318.4): ber. C 75.45, H 5.70, N 8.80; gef. C 75.35, H 5.71, N 8.89.

9. *N*-Pentyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (29c)

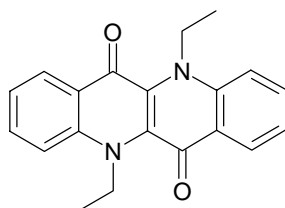
Verbindung 29c: Dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27a**) (0.50 g, 1.9 mmol) und Kalium-*t*-butylat (0.47 g, 4.2 mmol) wurden in 25 ml wasserfreien Dimethylsulfoxid 1 h auf 100 °C erhitzt, anschließend wurde 1-Brompentan (0.58 g, 3.8 mmol) zugetropft und weiter 16 h erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.24 g (38%) gelbe Nadelchen. Schmp. 258 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2928 cm⁻¹, 1624, 1600, 1552, 1497, 1477, 1397, 1284, 1222, 1036, 755, 703, 553, 458. – ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 3 H, CH₃), 1.44-1.52 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₃), 2.03-2.08 (m, 2 H, NCH₂CH₂), 5.11 (s, 2 H, NCH₂), 7.33 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, CH (2)), 7.38 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, CH (8)), 7.51 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H, CH (4)), 7.70 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, CH (3)), 7.77-7.83 (m, 2 H, CH (9,10)), 8.46 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H, CH (1)), 8.57 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H, CH (7)), 9.63 (s, 1 H, NH). – ¹³C NMR (dept) (600 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 28.9, 29.9, 48.6, 116.3, 117.2, 122.2, 122.5, 126.8, 127.3, 133.5, 134.1. – UV (DMSO): λ_{\max} (ϵ) = 457 nm (17380), 435 (12020), 324 (8830), 279 (72110). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 464 nm, 494. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.01994 in CHCl₃, Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 425 nm) = 83 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} = 513 nm. – MS (70 eV); *m/z* (%): 332 (53) [M⁺], 315 (15) [M⁺ – 17], 289 (7) [M⁺ – C₃H₇], 275 (34) [M⁺ – C₄H₉], 262 (100) [M⁺ – C₅H₁₀]. – C₂₁H₂₀N₂O₂ (332.4): ber. C 75.88, H 6.06, N 8.43; gef. C 75.85, H 6.33, N 8.14.

10. *N*-2,8-Trimethyl--dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (29e)



Verbindung 29e: 2,8-Dimethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27b**) (0.29 g, 1.0 mmol) und Kaliumcarbonat (1.66 g, 12.0 mmol) wurden in 40 ml Dimethylsulfoxid 1 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (2.05 g, 11.0 mmol) in 15 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugetropft und weiter 6 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 10:1, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.07 g (23%) gelbe Nadelchen. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3245 cm⁻¹, 2919, 2850, 1633, 1599, 1575, 1508, 1484, 1436, 1376, 1324, 1301, 1223, 1208, 1153, 1128, 1100, 1042, 972, 900, 814, 782, 666, 558, 506, 469. – ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.42 (s, 3 H, CH₃), 2.46 (s, 3 H, CH₃), 4.33 (s, 3 H, NCH₃), 7.55 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, CH (4)), 7.69 (d, ³*J* = 9.3 Hz, 1 H, CH (10)), 7.82 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, CH (3)), 7.97 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1 H, CH (9)), 8.00 (s, 1 H, CH (1)), 8.13 (s, 1 H, CH (7)). – UV (DMSO): λ_{\max} (ϵ) = 468 nm (15120), 440 (10480), 333 (7613), 285 (88860). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{\max} = 478 nm, 507. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.03282 in CHCl₃, Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 435 nm) = 69 %. – MS (70 eV); *m/z* (%): 304 (100) [M⁺], 303 (55) [M⁺ – 1], 152 (9) [M⁺⁺]. – C₁₉H₁₆N₂O₂ (304.4): ber. C 74.98, H 5.30, N 9.20; gef. C 74.70, H 5.39, N 9.20.

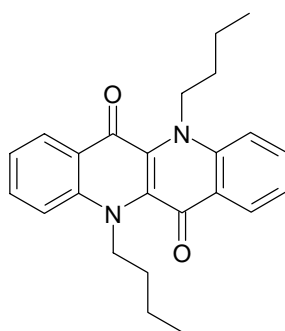
11. *N,N'*-Diethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32a)



Verbindung 32a: *N*-Ethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**29a**) (0.15 g, 0.52 mmol) und Kaliumcarbonat (0.36 g, 2.6 mmol) wurden in 20 ml wasserfreien Dimethylsulfoxid 1 h

auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäureethylester (0.55 g, 2.8 mmol) in 5 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugetropft und weiter 6 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 10:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.05 g (31%) gelbe Nadelchen. Schmp. 279 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm^{-1} , 2998, 2963, 2930, 2862, 1613, 1595, 1572, 1483, 1381, 1356, 1308, 1289, 1211, 1173, 1110, 1094, 1080, 1038, 1010, 967, 953, 842, 810, 787, 760, 705, 576, 552, 535, 504, 465, 411. – ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.62 (t, 3J = 7.2 Hz, 6 H, CH_3), 4.86 (q, 3J = 7.6 Hz, 4 H, NCH_2), 7.33 (dd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.2 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.73-7.75 (m, 4 H, CH (4,10,3,9)), 8.44 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, CH (1,7)). – ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 15.7, 45.4, 116.1, 122.2, 125.7, 127.3, 132.0, 133.5, 141.7, 175.0. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 469 nm (13100), 443 (10090), 325 (6631), 281 (65970). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 482 nm, 509 (sh). – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.03366 in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 440 nm) = 78 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{max} = 523 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 318 (100) [M^+], 303 (76) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 289 (29) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 275 (59), 262 (31). – $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (318.4): ber. C 75.45, H 5.70, N 8.80; gef. C 75.42, H 5.74, N 8.91.

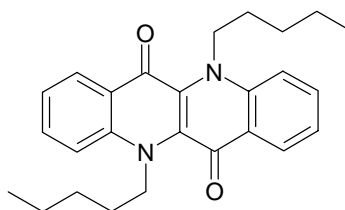
12. *N,N'*-Dibutyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32b)



Verbindung 32b: Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27a**) (0.50 g, 1.5 mmol) und Natriumhydrid (0.29 g, 12 mmol) wurden in 50 ml *N*-Methylpyrrolidon 1 h auf 100 °C erhitzt, anschließend wurde 1-Iodbutan (2.58 g, 14.0 mmol) zugetropft und weiter 6 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer zur Hälfte abdestilliert und der Rückstand auf 150 ml Wasser gegossen. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens:

Chloroform/Ethylacetat 10:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.09 g (16%) gelbe Nadelchen. Schmp. 165 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961 cm^{-1} , 2930, 2871, 1602, 1617, 1484, 1375, 1356, 1290, 1210, 1119, 1038, 1016, 986, 933, 877, 787, 757, 704, 522, 459. – ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.93 (t, 3J = 7.2 Hz, 6 H, CH_3), 1.35 (m, 4 H, CH_2CH_3), 1.87 (m, 4 H, NCH_2CH_2), 4.85 (t, 3J = 6.6 Hz, 4 H, NCH_2), 7.32 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.70 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, CH (4,10)), 7.73 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.43 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H, CH (1,7)). – ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 13.8, 20.1, 31.4, 49.4, 116.4, 122.2, 125.8, 127.2, 132.2, 133.3, 141.9, 175.0. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 469 nm (13350), 444 (10370), 322 (6644), 282 (68140). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 487 nm, 512 (sh). – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02938 in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 425 nm) = 63 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{max} = 520 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 374 (91) [M^+], 357 (18) [$\text{M}^+ - 17$], 331 (43) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 318 (15), 301 (26), 289 (18), 275 (70), 262 (100). – $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (374.5): ber. C 76.98, H 7.00, N 7.48; gef. C 76.89, H 7.40, N 7.22.

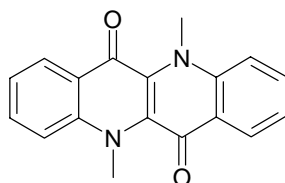
13. *N,N'*-Dipentyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32c)



Verbindung 32c: *N*-Pentyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**29c**) (0.50 g, 1.5 mmol) und Kalium-*t*-butylat (0.45 g, 4.0 mmol) wurden in 25 ml wasserfreien Dimethylsulfoxid 1 h auf 100 °C erhitzt, anschließend wurde 1-Brompentan (0.63 g, 4.2 mmol) zugetropft und weiter 16 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 10:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.19 g (32%) gelbe Nadelchen. Schmp. 192 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2928 cm^{-1} , 2858, 1621, 1601, 1483, 1375, 1288, 1211, 1118, 1038, 758, 704. – ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (t, 3J = 7.2 Hz, 6 H, CH_3), 1.28-1.37 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.90 (m, 4 H, NCH_2CH_2), 4.83 (t, 3J = 7.8 Hz, 4 H, NCH_2), 7.32 (t, 3J = 6.9 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.69 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, CH (4,10)), 7.73 (dd, 3J = 8.4 Hz, 3J = 6.6 Hz, 4J = 1.8 Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.43 (d, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.2 Hz, 2 H, CH (1,7)).

– ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.4, 29.0, 29.6, 49.6, 116.4, 122.1, 125.8, 127.2, 132.2, 133.3, 141.9, 175.0$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 468 \text{ nm} (12740), 443 (10190), 322 (6683), 281 (61520)$. – Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}, 512 \text{ (sh)}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02245$ in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 445 \text{ nm}$) = 68 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 518 \text{ nm}$. – MS (70 eV); m/z (%): 402 (58) [M^+], 385 (14) [$\text{M}^+ - 17$], 345 (31) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 332 (19), 315 (22), 289 (13), 275 (58), 262 (100). – $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (402.5): ber. C 77.58, H 7.51, N 6.96; gef. C 77.26, H 7.50, N 6.88.

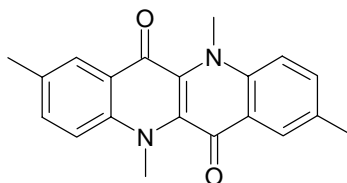
14. *N,N'*-Dimethyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32d)^[29]



Verbindung 32d: Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27a**) (0.26 g, 1.0 mmol) und Kaliumcarbonat (1.66 g, 12.0 mmol) wurden in 40 ml Dimethylsulfoxid 1 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (2.05 g, 11.0 mmol) in 15 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugetropft und weiter 6 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 10:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.15 g (52%) gelbe Nadelchen. Schmp. 294–295 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064 \text{ cm}^{-1}, 2947, 1616, 1596, 1485, 1453, 1440, 1365, 1351, 1308, 1218, 1175, 1106, 1095, 1032, 981, 960, 862, 788, 762, 704, 695, 578, 554, 535, 474, 456$. – ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.21$ (s, 6 H, CH_3), 7.33 (t, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, 2 H, CH (2,8)), 7.63 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, CH (4,10)), 7.75 (t, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, CH (3,9)), 8.39 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, CH (1,7)). – ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 39.5, 116.2, 122.2, 125.5, 126.8, 132.4, 133.6, 143.1, 175.3$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 466 \text{ nm} (12470), 443 (9484), 322 (6855), 281 (63390)$. – Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}, 512 \text{ (sh)}$. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02440$ in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 445 \text{ nm}$) = 95 %. – MS (70 eV); m/z

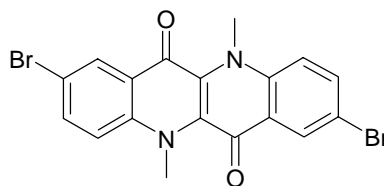
(%): 290 (100) $[M^+]$, 289 (28) $[M^+ - 1]$, 275 (34) $[M^+ - CH_3]$, 261 (16), 247 (11) $[M^+ - 43]$. – $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (290.3): ber. C 74.47, H 4.86, N 9.65; gef. C 74.54, H 4.95, N 9.70.

15. *N,N'*,2,8-Tetramethyl--dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32e)^[106]



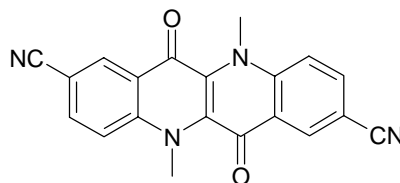
Verbindung 32e: 2,8-Dimethyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27b**) (0.29 g, 1.0 mmol) und Kaliumcarbonat (1.66 g, 12.0 mmol) wurden in 40 ml Dimethylsulfoxid 1 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (2.05 g, 11.0 mmol) in 15 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugetropft und weiter 6 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 10:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.15 g (47%) gelbe Nadelchen. Schmp. 319-320 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3035\text{ cm}^{-1}$, 2919, 2855, 1624, 1589, 1500, 1477, 1452, 1420, 1371, 1339, 1307, 1214, 1189, 1159, 1121, 1092, 1042, 1008, 982, 907, 886, 811, 776, 755, 707, 700, 576, 562, 499, 474, 452, 411. – $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.49$ (s, 6 H, CH_3), 4.20 (s, 6 H, NCH_3), 7.54 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, CH (4,10)), 7.77 (d, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.18 (s, 2 H, CH (1,7)). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.9$, 39.5, 116.2, 125.4, 125.8, 132.0, 132.2, 135.3, 141.4, 175.1. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 474$ nm (12970), 450 (9772), 326 (6761), 288 (75860). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02677$ in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 445$ nm) = 89 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 533$ nm. – MS (70 eV); m/z (%): 318 (100) $[M^+]$, 303 (27) $[M^+ - CH_3]$, 275 (10), 275 (11), 159 (8) $[M^{++}]$. – $C_{20}H_{18}N_2O_2$ (318.4): ber. C 75.45, H 5.70, N 8.80; gef. C 75.81, H 5.89, N 8.48.

16. 2,8-Dibrom-*N,N'*-dimethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32f)



Verbindung 32f: 2,8-Dibrom-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[23] (**27d**) (0.42 g, 1.0 mmol) und Kaliumcarbonat (1.66 g, 12.0 mmol) wurden in 50 ml Dimethylsulfoxid 1 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (2.05 g, 11.0 mmol) in 20 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugetropft und weitere 6 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.18 g (40%) orange Nadelchen. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$, 3009, 2962, 1793, 1615, 1597, 1563, 1480, 1439, 1333, 1310, 1252, 1202, 1160, 1120, 1098, 982, 891, 873, 806, 780, 762, 721, 618, 564, 549, 475, 452. – ¹H NMR (400 MHz, 90 °C, [D₆]DMSO): $\delta = 4.11$ (s, 6 H, CH₃), 7.81 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 2 H, CH (4,10)), 7.92 (d, ³*J* = 9.3 Hz, ⁴*J* = 2.6 Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.31 (s, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH (1,7)). – ¹³C NMR (400 MHz, 90 °C, [D₆]DMSO): $\delta = 39.4$, 114.8, 119.7, 128.0, 133.4, 136.1, 146.2, 175.2. – UV (DMSO) qualitativ: $\lambda_{\text{max}} = 477$ nm, 452, 332, 292. – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 496$ nm, 526 (sh). – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.03748 in CHCl₃, Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 445$ nm) = 82 %. – MS (70 eV); *m/z* (%): 448 (100) [M⁺], 433 (18) [M⁺ – CH₃], 224 (5) [M⁺⁺]. – C₁₈H₁₂Br₂N₂O₂ (448.1): ber. C 48.25, H 2.70, N 6.25; gef. C 48.70, H 2.80, N 6.31.

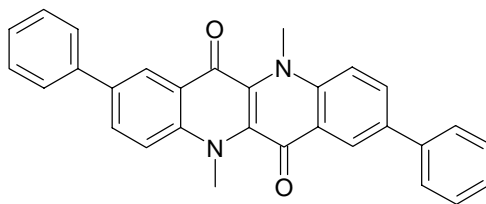
17. 2,8-Dicyano-*N,N'*-dimethyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32g)



Verbindung 32g: **27e** (0.31 g, 1.0 mmol) und Kaliumcarbonat (1.66 g, 12.0 mmol) wurden in 50 ml Dimethylsulfoxid 1 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (2.05 g, 11.0 mmol) in 15 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugetropft und weitere 6 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser

gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.11 g (32%) oranges Pulver. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3086 \text{ cm}^{-1}$, 3004, 2956, 2842, 2226, 1982, 1907, 1843, 1764, 1626, 1560, 1562, 1495, 1478, 1458, 1430, 1366, 1341, 1305, 1209, 1190, 1148, 1123, 1091, 997, 956, 924, 904, 857, 812, 801, 777, 749, 715, 657, 606, 586, 524, 472, 438. – ^1H NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 4.41$ (s, 6 H, CH_3), 8.06 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 2 H, CH (4,10)), 8.19 (d, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.95 (s, $^4J = 1.8$ Hz, 2 H, CH (1,7)). – ^{13}C NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 39.8$, 105.9, 118.4, 124.7, 133.4, 133.8, 136.0, 145.5, 175.3. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 468$ nm (9406), 444 (6935), 362 (16260), 289 (48840). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 487$ nm. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 509$ nm. – MS (70 eV); m/z (%): 340 (100) [M^+], 325 (27) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]. – $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (340.3): ber. C 70.58, H 3.55, N 16.46; gef. C 69.42, H 3.13, N 16.64.

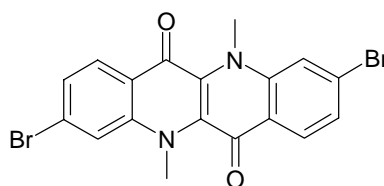
18. *N,N'*-Dimethyl-2,8-diphenyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32h)



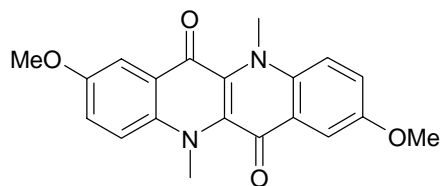
Verbindung 32h: **27f** (0.41 g, 1.0 mmol) und Kaliumcarbonat (1.66 g, 12.0 mmol) wurden in 50 ml Dimethylsulfoxid 1 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (2.05 g, 11.0 mmol) in 10 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugegeben und weitere 6 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und aus *n*-Pentanol umkristallisiert. Ausbeute 0.15 g (34%) oranges Pulver. Schmp. 313 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3059 \text{ cm}^{-1}$, 3033, 2939, 1624, 1599, 1514, 1438, 1449, 1432, 1422, 1342, 1306, 1288, 1272, 1247, 1205, 1161, 1127, 1092, 1042, 1024, 985, 908, 894, 822, 789, 765, 747, 715, 699, 675, 594, 570, 508, 474, 458. – ^1H NMR (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 4.70$ (s, 6 H, CH_3), 7.49 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, phenyl), 7.56 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 4 H, phenyl), 7.79 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4 H, phenyl), 8.22 (d, $^3J = 9.1$ Hz, 2 H, CH (4,10)), 8.51 (d, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.77 (s, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, CH (1,7)). – ^{13}C NMR (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 42.0$, 118.0, 121.6, 123.2, 126.8, 129.3, 132.0, 137.1, 137.5, 140.7, 143.1, 169.7. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 483$ nm (10500), 457 (7889), 351 (17870), 312 (57150). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 515$ nm. –

Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02489$ in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 445\text{ nm}$) = 81 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 521\text{ nm}$, 508. – MS (70 eV); m/z (%): 442 (100) $[\text{M}^+]$, 427 (14) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 221 (13) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (442.5): ber. C 81.43, H 5.01, N 6.33; gef. C 80.71, H 4.72, N 6.23.

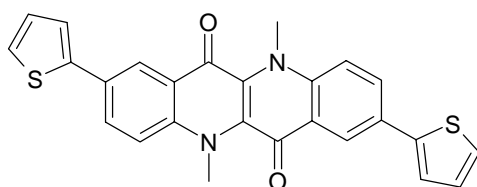
19. 3,9-Dibrom-*N,N'*-dimethyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32i)



Verbindung 32i: Ein Isomerengemisch von 3,9-Dibrom-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion und 1,9-Dibrom-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (**27i**, **28i**) (0.42 g, 1.0 mmol) und Kaliumcarbonat (1.66 g, 12.0 mmol) wurden in 50 ml Dimethylsulfoxid 1 h auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäuremethylester (2.05 g, 11.0 mmol) in 20 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 1 h zugetropft und weitere 6 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.13 g (29%) oranges Pulver. Schmp. 319 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2946\text{ cm}^{-1}$, 1616, 1593, 1558, 1468, 1430, 1216, 1109, 1082, 980, 879, 856, 830, 769, 698, 596, 472. – ^1H NMR (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 4.51$ (s, 6 H, CH_3), 7.83 (d, $^3J = 9.0\text{ Hz}$, 2 H, CH (2,8)), 8.28 (s, 2 H, CH (4,10)), 8.41 (d, $^3J = 9.0\text{ Hz}$, 2 H, CH (1,7)). – ^{13}C NMR (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 43.7$, 122.5, 124.6, 129.0, 132.5, 135.2, 136.0, 146.5, 174.0. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 466\text{ nm}$ (6220), 443 (4697), 292 (34970). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 486\text{ nm}$, 513 (sh). – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02405$ in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 425\text{ nm}$) = 78 %. – MS (70 eV); m/z (%): 448 (100) $[\text{M}^+]$, 433 (28) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 224 (5) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (448.1): ber. C 48.25, H 2.70, N 6.25, Br 35.60; gef. C 48.72, H 2.80, N 6.41, Br 34.07.

20. *N,N'*-Dimethyl-2,8-dimethoxy-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (32j)

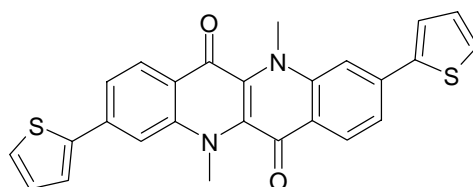
Verbindung 32j: 2,8-Dimethoxy-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27c**) (0.55 g, 1.7 mmol) und Kalium-*t*-butylat (0.38 g, 3.4 mmol) wurden in 25 ml wasserfreien Dimethylsulfoxid 1 h auf 100 °C erhitzt, anschließend wurde Jodmethan (0.48 g, 4.4 mmol) zutropft und weiter 4 h erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der rote Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausbeute 0.07 g (12%) rote Nadelchen. Schmp. 314 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3012 \text{ cm}^{-1}$, 2947, 2838, 1734, 1630, 1590, 1500, 1452, 1431, 1394, 1335, 1310, 1271, 1224, 1208, 1178, 1121, 1092, 1031, 994, 909, 868, 814, 774, 760, 594, 584, 505, 473, 454, 434, 422. – ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.96$ (s, 6 H, OCH₃), 4.25 (s, 6 H, NCH₃), 7.41 (d, ³*J* = 9.6 Hz, ⁴*J* = 3.0 Hz, 2 H, CH (3,9)), 7.61 (d, ³*J* = 9.6 Hz, 2 H, CH (4,10)), 7.76 (s, ⁴*J* = 3.0 Hz, 2 H, CH (1,7)). – ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 39.6$, 55.8, 104.8, 118.1, 125.2, 138.4, 155.1, 174.3. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 488 nm (10450), 465 (7709), 299 (54450). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 517$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.02039 in CHCl₃, Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 455$ nm) = 98 %. – MS (70 eV); *m/z* (%): 350 (100) [M⁺], 335 (18) [M⁺ – CH₃], 175 (12) [M⁺⁺]. – C₂₀H₁₈N₂O₄ (350.4): ber. C 67.56, H 5.18, N 8.00; gef. C 67.47, H 5.09, N 8.06.

21. *N,N'*-Dimethyl-2,8-di(thien-2-yl)-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion (34a)

Verbindung 34a: **32f** (0.45 g, 1.0 mmol), Kaliumcarbonat (0.62 g, 4.5 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (0.08 g, 0.07 mmol) wurden in 40 ml entgastem Dimethylformamid 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde 2-Thienylboronsäure (0.27 g, 2.1 mmol) zugegeben und 63 h auf 130 °C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf

150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.19 g (42%) orange Plättchen. Schmp. 332-335 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3101 \text{ cm}^{-1}$, 2949, 1621, 1599, 1534, 1492, 1472, 1450, 1426, 1344, 1306, 1244, 1221, 1204, 1155, 1124, 1091, 1005, 966, 906, 886, 850, 810, 781, 765, 748, 716, 692, 654, 597, 560, 499, 473, 456. – $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 90 °C, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.18$ (s, 6 H, CH_3), 7.17 (dd, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, $^3J = 3.7 \text{ Hz}$, 2 H, thienyl), 7.54 (d, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 2 H, thienyl), 7.58 (d, $^3J = 3.7 \text{ Hz}$, $^4J = 1.2 \text{ Hz}$, 2 H, thienyl), 7.89 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, CH (4,10)), 8.12 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, $^4J = 2.5 \text{ Hz}$, 2 H, CH (3,9)), 8.41 (s, $^4J = 2.3 \text{ Hz}$, 2 H, CH (1,7)). – $^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}]\text{TFA}$): $\delta = 41.8$, 118.0, 119.2, 123.2, 128.3, 130.5, 131.8, 133.9, 135.5, 142.8, 148.5, 176.0. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 494 \text{ nm}$ (12260), 467 (9578), 363 (26100), 334 (62830), 268 (23890). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.01689$ in CHCl_3 , Referenz N,N' -Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 455 \text{ nm}$) = 69 %. – MS (70 eV); m/z (%): 454 (100) $[\text{M}^+]$, 453 (12) $[\text{M}^+ - 1]$, 439 (12) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 227 (11) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (454.6): ber. C 68.70, H 3.99, N 6.16, S 14.11; gef. C 68.36, H 4.06, N 6.25, S 13.93.

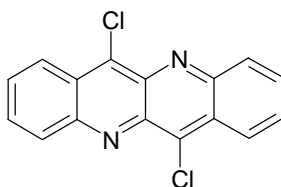
22. N,N' -Dimethyl-3,9-di(thien-2-yl)-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion (34e)



Verbindung 34e: **32i** (0.25 g, 0.56 mmol), Kaliumcarbonat (0.62 g, 4.5 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (0.07 g, 0.06 mmol) wurden in 30 ml entgastem Dimethylformamid 15 min bei RT gerührt. Anschließend wurde 2-Thienylboronsäure (0.15 g, 1.2 mmol) zugegeben und 72 h auf 130 °C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.09 g (34%) oranges Pulver. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$, 2935, 1618, 1593, 1561, 1534, 1494, 1469, 1446, 1428, 1347, 1319, 1306, 1248, 1217, 1140, 1110, 1091, 1052, 1006, 965, 882, 848, 820, 770, 748, 700, 640, 568, 474, 450. – $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 90 °C, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.18$ (s, 6 H, CH_3), 7.22 (dd, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, $^3J = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H, thienyl), 7.63 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 2

H, $\underline{\text{CH}}$ (2,8)), 7.67 (d, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 2 H, thienyl), 7.79 (d, $^3J = 3.7$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz, 2 H, thienyl), 7.96 (s, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (4,10)), 8.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (1,7)). – ^{13}C NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 44.1, 113.8, 123.6, 127.2, 127.9, 129.9, 131.0, 134.8, 142.9, 146.5, 146.9, 170.5$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 478$ nm (8385), 453 (6914), 336 (47520), 282 (18270). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 499$ nm, 528 (sh). – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02621$ in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 442$ nm) = 20 %. – MS (70 eV); m/z (%): 454 (100) [M^+], 453 (15) [$\text{M}^+ - 1$], 439 (26) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 227 (8) [M^{++}]. – $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (454.6): ber. C 68.70, H 3.99, N 6.16, S 14.11; gef. C 68.56, H 4.06, N 6.34, S 13.83.

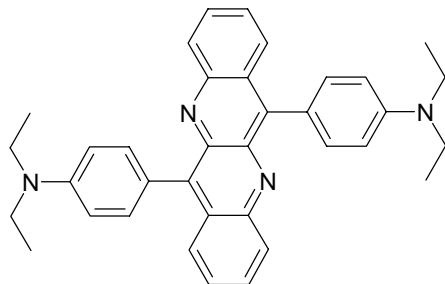
23. 6,12-Dichlor-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin (58)^[29]



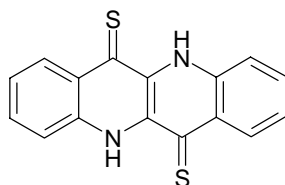
Verbindung 58: Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27a**) (3.00 g, 11.4 mmol) und Kaliumcarbonat (3.50 g, 25.3 mmol) wurden in 120 ml Phosphoroxychlorid 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der rote trockene Rückstand mit wässriger Kaliumcarbonatlösung versetzt. Der orange Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 1.60 g (47%) orange Nadeln. Schmp. 304 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3028$ cm^{-1} , 1967, 1811, 1713, 1628, 1549, 1524, 1454, 1398, 1383, 1340, 1310, 1276, 1219, 1131, 960, 856, 822, 753, 714, 636, 575, 552, 536, 477. – ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71$ (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (2,8)), 7.91 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (3,9)), 8.42 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (1,7)), 8.60 (d, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (4,10)). – ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 125.1, 127.0, 128.2, 130.6, 131.8, 138.2, 142.9, 150.2$. – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 483$ nm (9308), 453 (9294), 424 (5652), 398 (16710), 277 (150800). – Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 488$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02761$ in CHCl_3 , Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 453$ nm) = 2 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 600$ nm. – MS (70 eV); m/z (%): 298 (100) [M^+], 264 (12) [$\text{M}^+ - \text{Cl} + \text{H}$], 263 (9) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 228 (10) [$\text{M}^+ -$

Cl₂], 149 (7) [M⁺⁺]. – C₁₆H₈N₂Cl₂ (299.2): ber. C 64.24, H 2.70, N 9.36, Cl 23.70; gef. C 64.10, H 2.56, N 9.16, Cl 23.98.

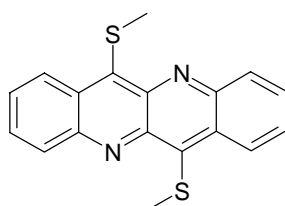
24. 6,12-Bis(*p*-*N,N*-diethylaminophenyl)-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin (64)



Verbindung 64: Dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27a**) (0.50 g, 1.9 mmol) und *N,N*-Diethylanilin (0.57 g, 3.8 mmol) wurden in 5 ml Phosphoroxychlorid 18 h bei 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der rote Rückstand in Ether digeriert, abfiltriert und mit wässriger Kaliumcarbonatlösung versetzt. Der violette Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 1:1, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.12 g (12%) dunkelrotes Pulver. Schmp. 315-317 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068 cm⁻¹, 3045, 2971, 2930, 2891, 2542, 1957, 1875, 1605, 1554, 1521, 1459, 1422, 1402, 1375, 1358, 1266, 1197, 1147, 1094, 1075, 1009, 962, 921, 898, 860, 818, 789, 779, 762, 726, 688, 644, 586, 548, 513, 484, 418. – ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 12 H, CH₃), 3.53 (q, ³*J* = 6.9 Hz, 8 H, NCH₂), 6.93 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4 H, phenyl), 7.36 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ³*J* = 6.6 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.61-7.68 (m, 6 H, phenyl, CH (3,9)), 8.16 (d, ³*J* = 9.9 Hz, 4 H, CH (1,7,4,10)). – ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 12.9, 44.4, 110.7, 122.1, 125.2, 126.5, 127.9, 129.9, 131.1, 134.1, 140.3, 146.9, 147.8, 150.3. – UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 553 nm (16850), 396 (10130), 376 (4800), 293 (sh), 269 (81540). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 645 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.02343 in CHCl₃, Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 495 nm) = 16 %. – MS (70 eV); *m/z* (%): 524 (100) [M⁺], 523 (39) [M⁺ – 1], 509 (7) [M⁺ – CH₃], 452 (31) [M⁺ – N(C₂H₅)₂], 262 (9) [M⁺⁺], 247 (15) [M⁺⁺ – CH₃]. – C₃₆H₃₆N₄ (524.7): ber. C 82.41, H 6.91, N 10.68; gef. C 82.80, H 6.87, N 10.48.

25. Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-(5,12-H)-dithion (68)

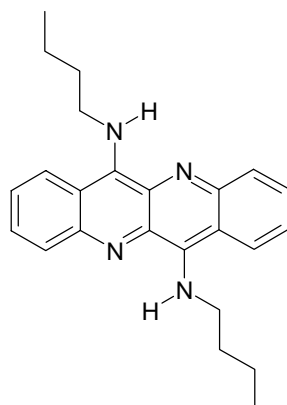
Verbindung 68: Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-dion^[27] (**27a**) (1.00 g, 3.81 mmol) und Phosphorpentasulfid (1.20 g, 2.70 mmol) wurden in 10 ml 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon 60 min bei 130 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum abdestilliert, der Rückstand mit Dichlormethan aufgeschlemmt, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser und Dichlormethan gewaschen und aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.98 g (88%) dunkles, golden glänzendes Pulver. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3183 cm^{-1} , 1614, 1563, 1507, 1468, 1414, 1375, 1333, 1266, 1217, 1189, 1150, 1118, 1020, 978, 958, 864, 852, 767, 748, 730, 696, 632, 576, 544, 522, 463, 420. – ¹H NMR (600 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.55 (t, ³J = 8.1 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.91 (t, ³J = 7.8 Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.43 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, CH (4,10)), 8.77 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H, CH (1,7)), 11.21 (s, 2 H, NH). – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 571 nm (34800), 531 (14800), 405 (2000), 345 (7000), 315 (41300), 301 (39800). – MS (70 eV); *m/z* (%): 294 (100) [M⁺], 147(10) [M⁺⁺]. – C₁₆H₁₀N₂S₂ (294.4): ber. C 65.28, H 3.42, N 9.52, S 21.78; gef. C 65.43, H 3.57, N 9.66, S 21.15.

26. 6,12-Dimethylthio-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin (69)

Verbindung 69: 68 (0.39 g, 1.3 mmol), Kaliumcarbonat (0.46 g, 3.3 mmol) und Methyljodid (0.47 g, 3.3 mmol) wurden in 20 ml wasserfreien Aceton 48 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der rote Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 0.23 g (55%) rote Nadeln. Schmp. 233 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068 cm^{-1} , 3032, 3002, 2916, 2860, 1942, 1822, 1706, 1620, 1532, 1522, 1452, 1411, 1400, 1376, 1306, 1296, 1277, 1194, 1131, 1004, 975, 959, 850, 820, 749, 711, 636, 574, 558, 536, 480. – ¹H NMR (300

MHz, CDCl₃): δ = 3.09 (s, 6 H, SCH₃), 7.57 (dd, ³J = 8.9 Hz, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.78 (dd, ³J = 8.9 Hz, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H, CH (3,9)), 8.27 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, CH (1,7)), 8.80 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, CH (4,10)). – ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 20.8, 126.2, 126.7, 129.8, 130.7, 130.8, 140.9, 148.2. – UV (DMSO): λ_{\max} (ϵ) = 522 nm (9563), 489 (8625), 403 (9188), 288 (85970). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{\max} = 590 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02277 in CHCl₃, Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 468 nm) = 2 %. – MS (70 eV); m/z (%): 322 (100) [M⁺], 307 (12) [M⁺ – CH₃], 161 (6) [M⁺⁺]. – C₁₈H₁₄N₂S₂ (322.5): ber. C 67.05, H 4.38, N 8.69, S 19.89; gef. C 66.94, H 4.38, N 8.69, S 19.69.

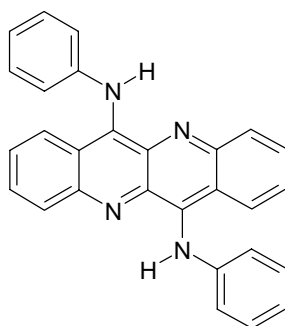
27. *N,N'*-Dibutyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-diamin (70a)



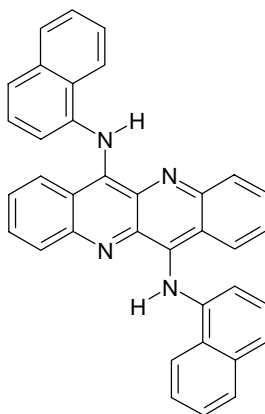
Verbindung 70a: **69** (0.15 g, 0.47 mmol), Quecksilberchlorid (0.051 g, 0.19 mmol) wurden in 2 ml Butylamin 1½ h zum Sieden erhitzt. Danach wurden 7 ml Xylol zugesetzt und 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), zuerst aus Toluol und später aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.06 g (34%) orange Rauten, Schmp. 156-159 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3265 cm⁻¹, 3119, 3078, 3050, 2960, 2931, 2861, 1945, 1822, 1793, 1698, 1620, 1553, 1513, 1471, 1443, 1395, 1375, 1348, 1327, 1281, 1266, 1236, 1203, 1127, 1156, 1131, 1108, 1042, 1010, 970, 943, 919, 896, 859, 821, 767, 746, 692, 658, 595, 542, 476. – ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (t, ³J = 7.3 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.60 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₃), 1.95 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂), 4.01 (q, ³J = 7.2 Hz, 4 H, NHCH₂CH₂), 7.16 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.52 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H, CH (3,9)), 7.92 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, CH (1,7)), 8.20 (s, 2 H, NH), 8.35 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, CH (4,10)). – ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 13.7, 20.2, 32.9, 47.6, 109.6, 120.7, 125.3, 129.0, 129.9, 186.2, 199.0, 205.3. – UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 526 nm

(22790), 491 (18050), 461 (7963), 295 (100450). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 534 nm, 572. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.03438 in CHCl₃, Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 490 nm) = 62 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} = 577 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 372 (87) [M⁺], 343 (58) [M⁺ – C₂H₅], 329 (100) [M⁺ – C₃H₇], 186 (5) [M⁺⁺]. – C₂₄H₂₈N₄ (372.5): ber. C 77.38, H 7.58, N 15.04; gef. C 77.34, H 7.58, N 14.98.

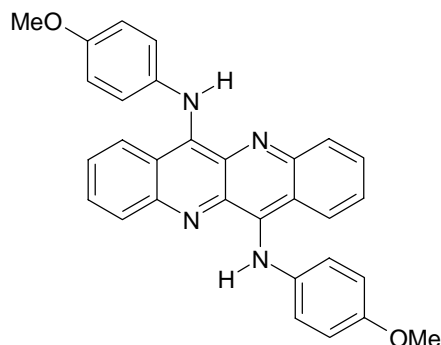
28. *N,N'*-Diphenyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12-diamin (70b)



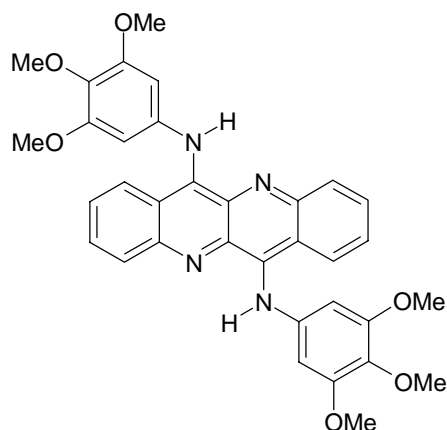
Verbindung 70b: **69** (0.15 g, 0.50 mmol), Quecksilberchlorid (0.051 g, 0.19 mmol) und Anilin (1.02 g, 11.0 mmol) wurden auf 140 °C erhitzt. Nach ½ h wurde nochmals 1 ml Anilin zugesetzt und 1½ h bei 180°C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 40 ml Aceton verdünnt und ein dunkelroter Niederschlag abfiltriert (Nutsche). Nach mehrmaligen umkristallisieren aus Toluol erhält man 0.12 g (62%) rotes feinkristallines Pulver. Schmp. 302 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3286 cm⁻¹, 3042, 1950, 1708, 1623, 1596, 1584, 1555, 1477, 1439, 1436, 1344, 1306, 1282, 1252, 1228, 1201, 1168, 1129, 1086, 1029, 1010, 955, 938, 899, 860, 758, 739, 706, 690, 620, 596. – ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.06 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.2 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.08-7.21 (m, 2 H, *p*-phenyl H), 7.33 (d, ³J = 9.0 Hz, 4 H, *o*-phenyl H), 7.40 (t, ³J = 7.8 Hz, 4 H, *m*-phenyl H), 7.57 (dd, ³J = 7.2 Hz, ³J = 8.7 Hz, 2 H, CH (3,9)), 7.76 (d, ³J = 9.6 Hz, 2 H, CH (1,7)), 8.04 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, CH (4,10)), 9.57 (s, 2 H, NH). – ¹³C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 117.4, 121.9, 124.5, 126.9, 127.2, 130.2, 133.3, 133.5, 138.8, 140.6, 141.3, 151.0. – UV (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 541 nm (17860), 506 (14860), 298 (80880). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 560 nm, 597 (sh). – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02702 in CHCl₃, Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 495 nm) = 12 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} = 618 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 412 (100) [M⁺], 320 (5) [M⁺ – PhNH], 206 (7) [M⁺⁺]. – C₂₈H₂₀N₄ (412.5): ber. C 81.53, H 4.89, N 13.58; gef. C 81.70, H 4.91, N 13.34.

29. *N,N'*-Dinaphthyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-diamin (70c)

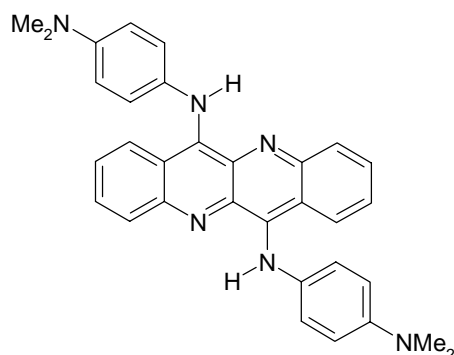
Verbindung 70c: **69** (0.23 g, 0.70 mmol), Quecksilberchlorid (0.051 g, 0.19 mmol) und 1-Naphthylamin (0.221 g, 1.54 mmol) wurden in 10 ml Dimethylformamid 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der dunkelroter Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 2:1 mit 10 Tropfen Triethylamin in 600 ml, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.16 g (44%) feine, rote Plättchen. Schmp. 269 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3259 \text{ cm}^{-1}$, 3060, 1623, 1594, 1553, 1522, 1478, 1452, 1389, 1347, 1281, 1244, 1234, 1172, 1158, 1137, 1108, 1075, 1012, 934, 879, 844, 785., 785, 766, 752, 720, 688, 642, 622, 604, 582, 553, 476, 428. – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 7.45$ (t, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (2,8)), 7.68-7.82 (m, 10 H, naphthyl), 7.97-8.10 (m, 4 H naphthyl, 2 H $\underline{\text{CH}}$ (3,9)), 8.18 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (1,7)), 8.30 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}$ (4,10)). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 114.8, 119.5, 120.8, 122.0, 124.2, 125.4, 125.5, 127.7, 128.2, 128.4, 129.1, 129.4, 131.9, 132.6, 135.2, 138.1, 139.2, 149.9$. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 544 nm (18730), 512 (15680), 298 (87650). – Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 571$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03099$ in CHCl_3 , Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 495$ nm) = 1 %. – MS (70 eV); m/z (%): 512 (100) [M^+], 511 (40) [$\text{M}^+ - 1$], 370 (6) [$\text{M}^+ - \text{naphthyl-NH}$], 256 (10) [M^{++}]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (512.6): ber. C 84.35, H 4.72, N 10.93; gef. C 84.25, H 4.73, N 10.73.

30. *N,N'*-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-diamin (70d)

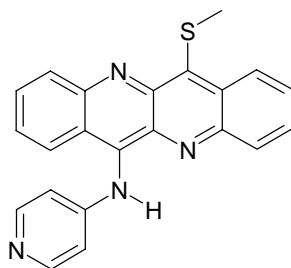
Verbindung 70d: **69** (0.32 g, 1.0 mmol), Quecksilberchlorid (0.051 g, 0.19 mmol) und *p*-Methoxyanilin (0.31 g, 2.5 mmol) wurden in 10 ml Dimethylformamid 5 h auf 150 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der violette Niederschlag wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 2.5:1 mit 20 Tropfen Triethylamin in 600 ml, 2. Fraktion) gereinigt und aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute 0.24 g (51%) rote Nadeln. Schmp. 281-282 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3277 \text{ cm}^{-1}$, 3064, 2999, 2954, 2931, 2834, 2061, 1623, 1588, 1555, 1510, 1492, 1432, 1393, 1342, 1282, 1240, 1200, 1180, 1170, 1138, 1106, 1086, 1036, 943, 868, 848, 826, 789, 756, 730, 684, 590, 564, 548, 515, 480, 454. – ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.87$ (s, 6 H, OCH₃), 6.95 (d, ³*J* = 9.3 Hz, 4 H, CH₃OCCH), 7.00 (dd, ³*J* = 8.9 Hz, ³*J* = 6.6 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.30 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 4 H, CH₃OCCHCH), 7.52 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ³*J* = 6.5 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 2 H, CH (3,9)), 7.68 (d, ³*J* = 9.3 Hz, 2 H, CH (1,7)), 7.98 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2 H, CH (4,10)), 9.54 (s, 2 H, NH). – ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 55.5$, 114.4, 114.6, 121.5, 125.3, 125.7, 129.4, 129.9, 132.0, 135.7, 145.8, 148.5, 157.2. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 542 nm (21780), 508 (17540), 297 (90200). – MS (70 eV); *m/z* (%): 472 (100) [M⁺], 457 (87) [M⁺ – CH₃], 236 (8) [M⁺⁺]. – C₃₀H₂₄N₄O₂ (472.6): ber. C 76.25, H 5.12, N 11.86; gef. C 75.99, H 5.09, N 11.83.

31. *N,N'*-Bis-(2,3,4-trimethoxyphenyl)-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-diamin (70e)

Verbindung 70e: **69** (0.2 g, 0.6 mmol), Quecksilberchlorid (0.051 g, 0.19 mmol) und 3,4,5-Trimethoxyanilin (0.33 g, 1.8 mmol) wurden in 10 ml Dimethylformamid 4 h auf 150 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der dunkelrote Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 2:1 mit 10 Tropfen Triethylamin in 600 ml, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.15 g (42%) rote Nadeln, Schmp. 274-277 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3273 \text{ cm}^{-1}$, 2937, 2835, 1623, 1594, 1555, 1522, 1498, 1464, 1427, 1393, 1343, 1282, 1235, 1200, 1127, 1039, 1006, 926, 832, 759, 683, 616, 526, 480. – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.77$ (s, 12 H, *m*- OCH_3), 3.90 (s, 6 H, *p*- OCH_3), 6.56 (s, 4 H, phenyl), 7.10 (dd, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H, CH (2,8)), 7.57 (dd, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H, CH (3,9)), 7.81 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, CH (1,7)), 8.02 (d, $^3J = 8.6 \text{ Hz}$, 2 H, CH (4,10)), 9.53 (s, 2 H, NH). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.2$, 61.1, 100.6, 114.9, 121.9, 125.9, 129.8, 132.3, 135.4, 138.5, 144.9, 148.6, 153.7. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 545 nm (22220), 511 (18340), 299 (100200). – MS (70 eV); m/z (%): 592 (72) [M^+], 577 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 561 (4) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$]. – $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$ (592.7): ber. C 68.91, H 5.44, N 9.45; gef. C 68.62, H 5.35, N 9.42.

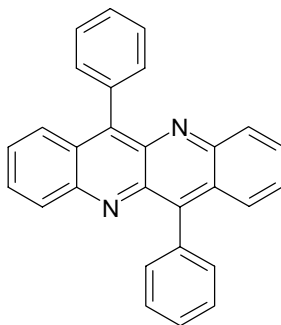
32. *N,N'*-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6,12-diamin (70f)

Verbindung 70f: **69** (0.32 g, 1.0 mmol), Quecksilberchlorid (0.051 g, 0.19 mmol) und *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin (0.34 g, 2.5 mmol) wurden in 10 ml Dimethylformamid 5 h auf 150 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, 2 Tage stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 2:1 mit 20 Tropfen Triethylamin in 600 ml, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.30 g (60%) dunkelrote metallisch glänzende Rauten. Schmp. 305-307 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3265 cm^{-1} , 3064, 2886, 2799, 1612, 1552, 1519, 1494, 1432, 1392, 1353, 1280, 1259, 1234, 1185, 1166, 1138, 1088, 1062, 1013, 949, 850, 814, 756, 728, 689, 622, 587, 565, 518, 480. – ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.01 (s, 12 H, NCH_3), 6.78 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 4 H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCCH}$), 6.96 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.26 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 4 H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCCHCH}$), 7.49 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, CH (3,9)), 7.74 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, CH (1,7)), 7.95 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, CH (4,10)), 9.57 (s, 2 H, NH). – ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 40.9, 113.2, 114.3, 121.0, 125.5, 125.8, 129.2, 129.7, 131.7, 132.0, 146.1, 148.4, 148.7. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 547 nm (21180), 299 (84890). – MS (70 eV); m/z (%): 498 (100) [M^+], 483 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 249 (7) [M^{++}]. – $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6$ (498.6): ber. C 77.08, H 6.06, N 16.85; gef. C 76.84, H 6.03, N 16.84.

33. 12-Methylthio-6-(*p*-aminopyridyl)-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin (72)

Verbindung 72: **69** (0.25 g, 0.78 mmol), Quecksilberchlorid (0.052 g, 0.19 mmol) und 4-Pyridylamin (0.163 g, 1.71 mmol) wurden in 10 ml Dimethylformamid 16 h auf 150 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 2:1 mit 10 Tropfen Triethylamin in 600 ml, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.05 g (17%) hellrotes Pulver. Schmp. 243-245 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3269 cm^{-1} , 3058, 2920, 1608, 1582, 1568, 1544, 1510, 1476, 1415, 1363, 1346, 1299, 1278, 1251, 1202, 1154, 1142, 1117, 1104, 1017, 980, 946, 900, 861, 844, 830, 817, 760, 729, 646, 600, 578, 556, 516, 455, 432. – ^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.43 (s, 3 H, SCH_3), 6.73 (d, 3J = 6.1 Hz, 2 H, pyridyl), 7.06 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H, CH), 7.23 (t, 3J = 7.4 Hz, 1 H, CH), 7.53 (t, 3J = 7.1 Hz, 1 H, CH), 7.63-7.71 (m, 2 H, CH), 7.96 (d, 3J = 8.3 Hz, 1 H, CH), 8.33 (d, 3J = 6.2 Hz, 2 H, pyridyl), 8.33-8.39 (m, 2 H, CH), 10.31 (s, 1 H, NH). – ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 18.7, 113.6, 116.1, 122.2, 124.0, 127.6, 127.8, 129.8, 130.1, 131.5, 132.7, 149.3. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 481 nm (9528), 287 (37560). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 506 nm, 542. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02478 in CHCl_3 , Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 472 nm) = 3 %.– MS (70 eV); m/z (%): 368 (100) [M^+], 367 (50) [$\text{M}^+ - 1$], 353 (78) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 321 (40) [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3$], 184 (4) [M^{++}]. – HRMS $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$: ber. 368.1091; gef. 368.1096. – $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S} \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (377.1): ber. C 70.00, H 4.54, N 14.84, S 8.49; gef. C 69.75, H 4.39, N 14.60, S 8.26.

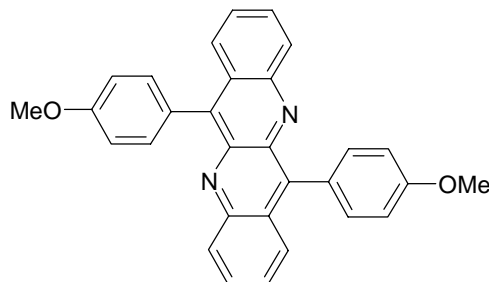
34. 6,12-Diphenyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin (74a)



Verbindung 74a: Bis-(triphenylphosphin)-nickel(II)-chlorid (0.13 g, 0.19 mmol) wurden in 10 ml abs. Ether gelöst, Phenylmagnesiumbromid (10 mmol) in 17 ml abs. Ether zugetropft und 15 min bei RT gerührt. **69** (0.20 g, 0.62 mmol) wurden in 20 ml abs. Toluol gelöst, heiß zugetropft und 18 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung gegossen, der schwarze Niederschlag abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Ethylacetat) gereinigt und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 0.11 g (47%) gelboranges feinkristallines Pulver. Schmp. 338-340 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3054 \text{ cm}^{-1}$, 1945, 1815, 1626, 1576, 1535, 1535, 1498, 1461, 1440, 1424 1391, 1348, 1276, 1182, 1158, 1124, 1073, 1030, 1002, 962, 856, 824, 782, 774, 758, 722, 697, 673, 646, 612, 576, 540, 483, 469. – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (dd, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, $^4J = 1.2 \text{ Hz}$, 2 H, CH (2,8)), 7.60-7.70 (m, 12 H, phenyl, CH (3,9)), 7.91 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 2 H, CH (1,7)), 8.12 (d, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.2 \text{ Hz}$, 2 H, CH (4,10)). – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 7.87$ (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.1 \text{ Hz}$, 4 H, *o*-phenyl), 7.97-8.09 (m, 6 H, *m*-, *p*-phenyl), 8.14 (dd, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^3J = 6.2 \text{ Hz}$, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, 2 H, CH (2,8)), 8.28 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2 H, CH (1,7)), 8.54 (dd, $^3J = 9.1 \text{ Hz}$, $^3J = 6.2 \text{ Hz}$, $^4J = 1.2 \text{ Hz}$, 2 H, CH (3,9)), 8.60 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, CH (4,10)). – $^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 122.6$, 129.6, 130.8, 131.9, 132.6, 132.9, 133.2, 134.8, 135.8, 145.2, 145.4, 157.6. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 480 nm (9006), 450 (9524), 396 (17200), 376 (8082), 278 (132440). – Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02552$ in CHCl_3 , Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 453 \text{ nm}$) = 3 %. – MS (70 eV); m/z (%): 382 (100) [M^+], 381 (96) [$\text{M}^+ - 1$], 380 (60) [$\text{M}^+ - 2$], 379 (47) [$\text{M}^+ -$

3], 191 (16) [M^{++}], 190 (34) [$M^{++} - 2$]. – $C_{28}H_{18}N_2$ (382.5): ber. C 87.93, H 4.74, N 7.33; gef. C 87.56, H 4.83, N 7.05.

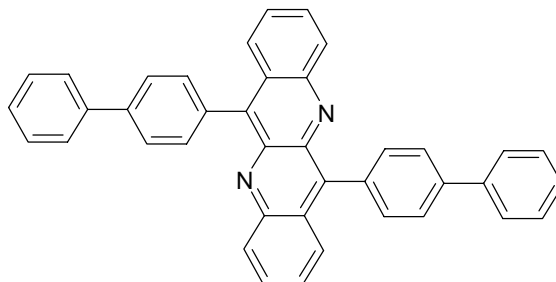
35. 6,12-Di-(*p*-methoxyphenyl)-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin (74b)



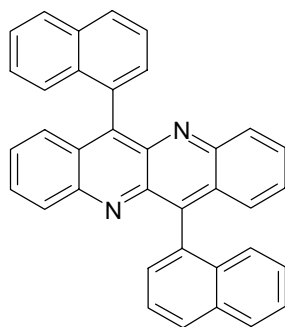
Verbindung 74b: [1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)-chlorid (0.15 g, 0.28 mmol) wurden in 10 ml abs. Ether gelöst, 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (11.0 mmol aus 2.08 g 4-Methoxybrombenzol und 0.270 g Magnesium) in 17 ml abs. Ether zugetropft und 15 min bei RT gerührt. **69** (0.25g, 0.84 mmol) wurden in der Hitze in 20 ml abs. Toluol gelöst, heiß zugetropft und 18 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung gegossen, der schwarze Niederschlag abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Ethylacetat) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.09 g (24%) gelborange Nadelchen. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3069\text{ cm}^{-1}$, 2958, 2932, 2835, 2537, 2031, 1608, 1574, 1534, 1516, 1461, 1444, 1422 1389, 1349, 1291, 1250, 1177, 1153, 1126, 1107, 1027, 963, 833, 766, 742, 704, 644, 624, 588, 562, 516, 487, 422. – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.99$ (s, 3 H, OCH_3), 7.19 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 4 H, phenyl), 7.39 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.63-7.70 (m, 6 H, phenyl, CH (3,9)), 7.99 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, CH (1,7)), 8.13 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, CH (4,10)). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.4$, 113.4, 114.4, 126.1, 127.2, 127.8, 128.3, 129.8, 131.0, 131.9, 132.5, 133.5, 139.8, 153.4. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 490 nm (9932), 463 (10070), 397 (14810), 376 (7431), 282 (113100). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 530 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02525$ in CHCl_3 , Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 453$ nm) = 19%. – MS (70 eV); m/z (%): 442(100) [M^+], 441 (44) [$M^+ - 1$], 427 (7) [$M^+ - \text{CH}_3$], 411 (43) [$M^+ -$

OCH₃], 395 (17), 380 (16), 354 (10), 211 (11). – HRMS: C₃₀H₂₂N₂O₂ ber. 442.1672; gef. 442.1682.

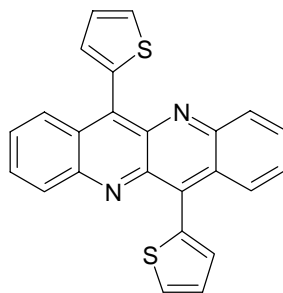
36. 6,12-Di-(*p*-biphenyl)-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin (74c)



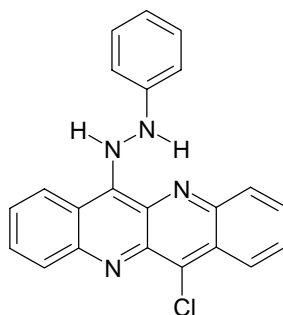
Verbindung 74c: **58** (0.20 g, 0.67 mmol), Kaliumcarbonat (0.80 g, 5.8 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.08 g, 0.07 mmol) wurden in 15 ml wasserfreien, entgastem Dimethylformamid 15 min bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde 4-Biphenylboronsäure (0.29 g, 1.5 mmol) zugesetzt und es wurde 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.03 g (8%) gelborange Nadelchen. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹, 2925, 1626, 1527, 1489, 1461, 1423, 1127, 1076, 1008, 844, 772, 763, 733, 699, 650, 614, 582, 484. – ¹H NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 7.53-7.65 (m, 6 H, *m*-, *p*-phenyl), 7.89 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4 H, *o*-phenyl), 7.98 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4 H, phenylen), 8.26 (dd, ³*J* = 7.2 Hz, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, CH (2,8)), 8.28 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4 H, phenylen), 8.40 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H, CH (1,7)), 8.56 (dd, 2 H, CH (3,9)), 8.61 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2 H, CH (4,10)). – ¹³C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 122.5, 128.2, 129.2, 130.9, 131.1, 131.3, 131.4, 131.9, 133.0, 133.4, 134.7, 140.3, 145.0, 145.2, 149.5, 157.6. – UV (CHCl₃): λ_{\max} = 487 nm, 457, 397, 376, 281. – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 562 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.02440 in CHCl₃, Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 485 nm) = 12 %. – MS (70 eV); *m/z* (%): 534 (100) [M⁺], 533 (74) [M⁺ – 1], 532 (28) [M⁺ – 2], 531 (13) [M⁺ – 3], 457 (25) [M⁺ – C₆H₅], 381 (17) [M⁺ – C₁₂H₉], 267 (13) [M⁺⁺]. – C₄₀H₂₆N₂ (534.7): ber. C 89.86, H 4.90, N 5.24; C 89.50, H 4.82, 5.23.

37. 6,12-Dinaphth-1-yl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin (74d)

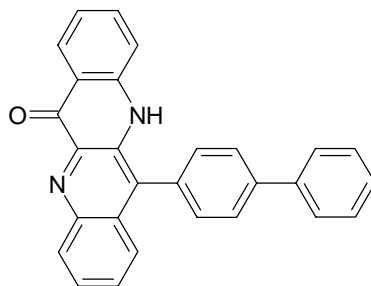
Verbindung 74d: **58** (0.23 g, 0.77 mmol), Kaliumcarbonat (0.80 g, 5.8 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.13 g, 0.11 mmol) wurden in 15 ml wasserfreien, entgasten Dimethylformamid 15 min bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde 1-Naphthylboronsäure (0.29 g, 1.7 mmol) zugesetzt und es wurde 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Chloroform/Ethylacetat 3:1) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.04 g (11%) feine, gelbe Plättchen. Schmp. >345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 cm^{-1} , 1954, 1812, 1624, 1594, 1538, 1526, 1507, 1472, 1458, 1428, 1394, 1383, 1347, 1277, 1258, 1201, 1162, 1126, 1068, 1034, 1014, 957, 910, 859, 804, 757, 779, 738, 716, 695, 666, 619, 580, 546, 580, 546, 524, 508, 481, 466, 418. – ^1H NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 7.20 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, naphthyl CH (2)), 7.54 (t, 3J = 7.8 Hz, 2 H, naphthyl CH (3)), 7.79 (t, 3J = 7.8 Hz, 2 H, naphthyl), 7.99 (t, 3J = 7.8 Hz, 2 H, CH (2,8)), 8.02-8.04 (m, 6 H, naphthyl), 8.28 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, CH (1,7)), 8.40 (d, 3J = 9.0 Hz, 2 H, naphthyl CH (8)), 8.44 (dd, 3J = 7.8 Hz, 3J = 6.6 Hz, CH (3,9)), 8.54 (d, 3J = 7.2 Hz, 2 H, CH (4,10)). – ^{13}C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 121.9, 125.3, 125.8, 127.1, 129.7, 130.2, 130.7, 130.8, 132.0, 132.2, 133.3, 133.7, 133.9, 135.5, 135.6, 144.5, 157.0. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 476 nm (8951), 447 (9350), 397 (13600), 277 (117800). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 523 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02719 in CHCl_3 , Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 472 nm) = 1 %. – MS (70 eV); m/z (%): 482 (100) [M^+], 481 (65) [$\text{M}^+ - 1$], 480 (34) [$\text{M}^+ - 2$], 479 (20) [$\text{M}^+ - 3$], 478 (8) [$\text{M}^+ - 4$], 241 (13) [M^{++}], 240 (21) [$\text{M}^{++} - 1$], 239 (16) [$\text{M}^{++} - 2$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (482.6): ber. C 89.60, H 4.60, N 5.80; gef. C 89.23, H 4.75, N 5.67.

38. 6,12-Dithienyl-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin (74e)

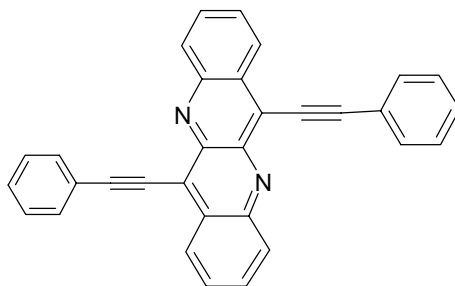
Verbindung 74e: 58 (0.20 g, 0.67 mmol), Kaliumcarbonat (0.80 g, 5.8 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.08 g, 0.07 mmol) wurden in 15 ml wasserfreien, entgasten Dimethylformamid 15 min bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde 2-Thienylboronsäure (0.192 g, 1.47 mmol) zugesetzt und es wurde 20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 15:1, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.06 g (23%) hellrotes feinkristallines Pulver. Schmp. 281-283 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3076 \text{ cm}^{-1}$, 3062, 1724, 1624, 1526, 1461, 1433, 1406, 1388, 1356, 1324, 1282, 1222, 1181, 1156, 1131, 1109, 1073, 1040, 1007, 964, 948, 900, 853, 836, 814, 762, 746, 732, 714, 656, 620, 612, 586, 561, 536, 484. – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (dd, $^3J = 5.1 \text{ Hz}$, $^3J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H, thienyl CH (4)), 7.51 (dd, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.2 \text{ Hz}$, 2 H, CH (2,8)), 7.62 (d, $^3J = 3.3 \text{ Hz}$, $^4J = 0.9 \text{ Hz}$, 2 H, thienyl CH (2)), 7.75 (dd, $^3J = 8.9 \text{ Hz}$, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 2 H, CH (3,9)), 7.84 (d, $^3J = 5.1 \text{ Hz}$, $^4J = 0.9 \text{ Hz}$, 2 H, thienyl CH (5)), 8.25 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, CH (1,7)), 8.36 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H, CH (4,10)). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 126.5$, 126.6, 126.8, 127.1, 129.9, 130.1, 130.8, 131.8, 135.1, 139.0, 139.2, 150.3. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 498 nm (11870), 402 (15410), 382 (8300), 284 (102880). – Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 579 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.01802$ in CHCl_3 , Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 460 \text{ nm}$) = 12 %. – MS (70 eV); m/z (%): 394 (100) [M^+], 393 (78) [$\text{M}^+ - 1$], 392 (23) [$\text{M}^+ - 2$], 360 (12), 349 (7). – $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ (394.5): ber. C 73.07, H 3.58, N 7.10, S 16.25; gef. C 72.70, H 3.63, N 7.04, S 16.08.

39. 12-Chlor-6-phenylhydrazin-dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin (75)

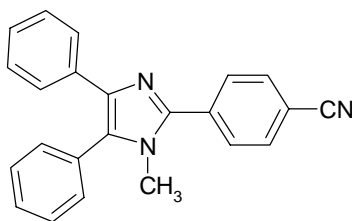
Verbindung 75: 58 (0.20 g, 0.67 mmol) und Phenylhydrazin (0.22 g, 2.0 mmol) wurden in 5 ml Ethanol 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde auf 100 ml Wasser gegossen, der dunkelrote Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 2:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.21 g (85%) rote Nadelchen. Schmp. 230-231 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$, 1600, 1584, 1552, 1532, 1494, 1476, 1455, 1442, 1416, 1364, 1344, 1320, 1280, 1239, 1224, 1200, 1166, 1148, 1120, 1102, 1070, 1024, 996, 953, 888, 852, 783, 748, 699, 652, 614, 591, 509, 471, 445. – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 6.93$ (t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 1 H, CH (8)), 7.02 (t, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H, CH (2)), 7.24 (t, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 1 H, CH (9)), 7.46 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, *o*-phenyl), 7.45-7.49 (m, 3 H, *m-p*-phenyl), 7.59-7.68 (m, 2 H, CH (7,3)), 7.94 (d, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H, CH (1)), 8.08 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 1 H, CH (10)), 8.16 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, CH (4)), 9.44 (s, 1 H, NH). – $^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 113.4, 116.1, 118.0, 120.8, 121.5, 121.8, 122.5, 126.0, 127.1, 128.3, 128.6, 128.8, 129.3, 131.8, 136.2, 140.2, 141.9, 144.0, 149.9$. – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 543 \text{ nm}$ (20880), 361 (11900), 263 (72380). – MS (70 eV); m/z (%): 370 (100) $[\text{M}^+]$, 369 (11) $[\text{M}^+ - 1]$, 279 (18) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}]$, 265 (24) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]$, 229 (13), 185 (5) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClN}_4$ (370.8): ber. C 71.25, H 4.08, N 15.11, Cl 9.56; gef. C 71.25, H 4.11, N 15.06, Cl 9.95.

40. 12-*p*-Biphenyl-dibenzo[*b,g*][1,5]naphthyridin-6-on (76)

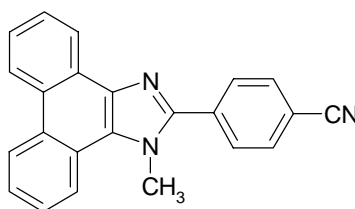
Verbindung 76: 58 (0.13 g, 0.43 mmol), Kaliumcarbonat (0.80 g, 5.8 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.05 g, 0.04 mmol) wurden in einem entgasten Gemisch aus 10 ml Dimethylformamid, 10 ml 1,2-Dimethoxyethan und 5 ml Wasser 15 min. bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde 4-Biphenylboronsäure (0.19 g, 0.94 mmol) zugesetzt und es wurde 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt und aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.02 g (12%) gelbes Pulver. Schmp. 347 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3258 cm^{-1} , 3058, 3029, 1710, 1641, 1613, 1575, 1548, 1516, 1493, 1479, 1448, 1432, 1415, 1375, 1330, 1299, 1266, 1246, 1193, 1159, 1136, 1114, 1008, 970, 946, 888, 843, 759, 738, 723, 698, 668, 650, 616, 591, 566, 530, 512, 487, 466. – ^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 7.15-7.29 (m, 3 H, *m*-, *p*-phenyl), 7.47 (d, 3J = 7.5 Hz, 2 H, *o*-phenyl), 7.55-7.58 (m, 4 H, phenylen, CH), 7.68-7.78 (m, 2 H, CH), 7.88 (d, 3J = 6.9 Hz, 2 H, phenylen), 7.95 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, CH), 8.27 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, CH), 8.32 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, CH), 10.17 (s, 1 H, NH). – ^{13}C NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 110.6, 118.6, 121.3, 123.5, 123.9, 125.1, 126.7, 127.5, 127.9, 128.2, 128.5, 129.2, 129.5, 130.9, 131.5, 132.1, 133.5, 134.5, 136.3, 137.2, 142.4, 143.5, 144.5, 159.9. – UV (CHCl_3): λ_{max} = 466 nm (9536), 442 (8276), 340 (4905), 277 (79160). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 487 nm, 514 (sh). – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02506 in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 441 nm) = 77 %. – MS (70 eV); m/z (%): 398 (100) [M^+], 397 (15) [$\text{M}^+ - 1$], 321 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 199 (6) [M^{++}]. – $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} \times 1/7$ DMSO (409.7): ber. C 82.94, H 4.64, N 6.84; gef. C 83.06, H 4.68, N 6.75.

41. 6,12-(Di-phenylethynyl)- dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin (79)

Verbindung 79: 58 (0.20 g, 0.67 mmol), Tributyl-phenylethynylstannan (0.66 g, 1.7 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.08 g, 0.07 mmol) wurden 1 Stunde in 30 ml wasserfreien und entgasten Dioxan auf 100 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Aluminiumoxid typ 507C neutral (100-200 mesh, Fluka), Eluens: Chloroform/Isohexan 2:1, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.03 g (11%) dunkelrote Nadeln. Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm^{-1} , 2924, 2196, 1622, 1598, 1529, 1494, 1458, 1444, 1429, 1356, 1279, 1130, 1123, 1071, 1030, 994, 959, 918, 856, 757, 690, 656, 588, 557, 544, 526, 508, 483. – ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.47-7.52 (m, 6 H, phenyl), 7.66 (dd, 3J = 6.6 Hz, 3J = 8.6 Hz, 4J = 0.8 Hz, 2 H, CH (2,8)), 7.85 (dd, 3J = 8.9 Hz, 3J = 6.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, 2 H, CH (3,9)), 7.91 (d, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.3 Hz, 4 H, phenyl), 8.41 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, CH (1,7)), 8.69 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, CH (4,10)). – ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 85.2, 108.7, 123.0, 127.1, 127.5, 128.6, 129.4, 129.6, 131.0, 131.1, 132.4, 141.2, 150.2. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 537 nm (21660), 501 (18550), 471 (10100), 412 (13350), 285 (119500). – Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 550 nm, 590. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.01548 in CHCl_3 , Referenz *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 495 nm) = 26 %. – MS (70 eV); m/z (%): 430 (100) [M^+], 429 (62) [$\text{M}^+ - 1$], 428 (36) [$\text{M}^+ - 2$], 427 (14) [$\text{M}^+ - 3$], 353 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 215 (14) [M^{++}], 214 (29) [$\text{M}^{++} - 1$]. – HRMS $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_2$: ber. 430.1481; gef. 430.1470.

42. 4-(*N*-Methyl-4,5-diphenylimidazol-2-yl)-benzonitril (87)

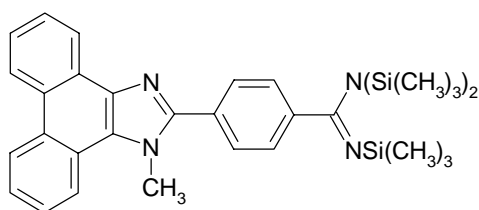
Verbindung 87: 4-(4,5-Diphenylimidazol-2-yl)-benzonitril^[124] (**86**) (6.00 g, 18.7 mmol), Kaliumcarbonat (6.30 g, 45.6 mmol) und Dimethylsulfat (5.99 g, 43.3 mmol) wurden in 300 ml Aceton 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 600 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 4.90 g (78%) blaßgelbe Nadeln. Schmp. 257-259 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3064 cm^{-1} , 2948, 2227, 1964, 1820, 1607, 1560, 1521, 1503, 1480, 1465, 1445, 1410, 1382, 1322, 1306, 1282, 1248, 1210, 1180, 1134, 1117, 1073, 1039, 1029, 1017, 1002, 960, 922, 853, 829, 798, 775, 738, 722, 703, 652, 632, 618, 555, 528, 498. – ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.55 (s, 3 H, NCH_3), 7.16-7.25 (m, 3 H, phenyl), 7.39-7.42 (m, 2 H, phenyl), 7.48-7.50 (m, 5 H, phenyl), 7.78 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, NCCCH), 7.92 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, NCCCH). – ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 33.8, 112.5, 119.0, 127.1, 127.3, 128.6, 129.3, 129.6, 131.0, 131.2, 132.2, 132.8, 134.5, 135.6, 139.1, 146.1. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 336 nm (53030), 294 (39740). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 434 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02255$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 365$ nm) = 68 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{max} = 444 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 335 (100) [M^+], 320 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 168 (4) [M^{++}]. – $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (335.4): ber. C 82.36, H 5.11, N 12.53; gef. C 82.16, H 5.03, N 12.53.

43. 4-(*N*-Methylphenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-benzonitril (89)

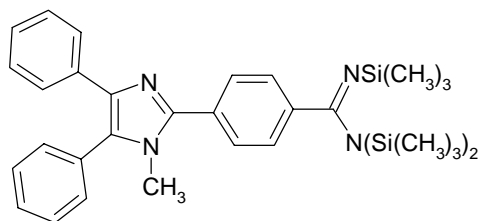
Verbindung 89: 4-(Phenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-benzonitril^[123] (**88**) (2.50 g, 7.80 mmol), Kaliumcarbonat (3.18 g, 23.0 mmol) und Dimethylsulfat (2.95 g, 23.0 mmol) wurden in 150

ml Aceton 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 400 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligen Umkristallisieren aus Isopropanol erhält man 1.60 g (62%) elfenbeinfarbige Nadelchen, Schmp. 208-209°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm^{-1} , 2956, 2229, 1608, 1576, 1517, 1463, 1438, 1423, 1408, 1378, 1329, 1279, 1253, 1237, 1160, 1111, 1094, 1064, 1050, 1022, 955, 848, 755, 739, 724, 697, 686, 667, 646, 636, 616, 558, 538, 432. – ^1H NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 4.60 (s, 3 H, NCH_3), 7.84-7.97 (m, 4 H, phenanthren), 8.16 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, CNCCH), 8.22 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, CNCCH), 8.38 (d, 3J = 7.5 Hz, 1 H, phenanthren), 8.65 (d, 3J = 9.6 Hz, 1 H, phenanthren), 8.89 (d, 3J = 9.6 Hz, 1 H, phenanthren), 8.98 (d, 3J = 9.3 Hz, 1 H, phenanthren). – ^{13}C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 36.6, 116.0, 119.2, 120.6, 121.2, 121.4, 124.1, 124.9, 126.9, 127.2, 127.5, 128.6, 128.8, 128.9, 129.5, 129.6, 130.4, 130.8, 131.0, 134.0, 145.4. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 365 nm (17580), 336 (15900). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 440 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.03165 in CHCl_3 , Referenz Perylen mit Φ = 100 %, λ_{anger} = 365 nm) = 100 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{max} = 452 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 333 (100) [M^+], 318 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]. – $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (333.4): ber. C 82.86, H 4.54, N 12.60; gef. C 82.60, H 4.20, N 12.65.

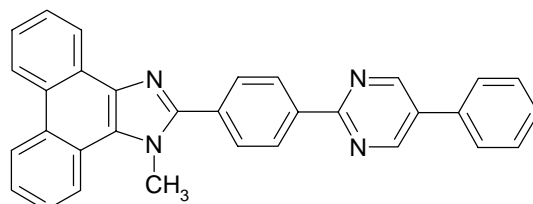
44. 4-(*N*-Methylphenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-*N,N,N'*-tris-(trimethylsilyl)-benzamidin (90)



Verbindung 90: **89** (1.60 g, 4.80 mmol) und *N*-Lithium-hexamethyldisilazan (2.41 g, 14.4 mmol) wurden in 50 ml wasserfreiem THF gelöst und 168 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 40 ml wasserfreiem Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde mit Trimethylchlorsilan (1.56 g, 14.4 mmol) versetzt und 18 h zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der trockene, braune Rückstand wurde ohne weitere Reinigung für die Folgereaktionen eingesetzt.

45. 4-(*N*-Methyl-4,5-diphenylimidazol-2-yl)-*N,N,N'*-tris-(trimethylsilyl)-benzamidin (91b)

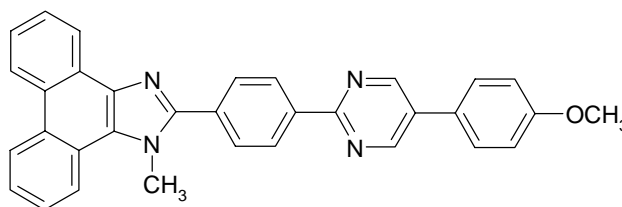
Verbindung 91b: **87** (2.5 g, 7.5 mmol) und *N*-Lithium-hexamethyldisilazan (3.70 g, 22.4 mmol) wurden in 50 ml wasserfreiem THF gelöst und 72 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 50 ml wasserfreiem Toluol aufgenommen. Die Suspension wurde mit Trimethylchlorsilan (2.40 g, 22.4 mmol) versetzt und 18 h zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der trockene braune Rückstand wurde ohne weitere Reinigung für die Folgereaktionen eingesetzt.

46. 2-[4-(*N*-Methylphenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-phenyl]-5-phenylpyrimidin (93a)

Verbindung 93a: **90** (0.68 g, 1.2 mmol) und 2-Phenylvinamidiniumperchlorat^[125] (**92a**) (0.30 g, 1.0 mmol) wurden unter Zusatz von Kaliumfluorid (0.22 g, 3.8 mmol) in 10 ml Pyridin 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der hellgelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser gewaschen, dabei fiel weiterer Niederschlag aus der Mutterlauge aus, der ebenfalls abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Die getrockneten Filterkuchen wurden aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (54%), farbloses Pulver, Schmp. 305 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm⁻¹, 2925, 2853, 1611, 1580, 1537, 1462, 1430, 1378, 1339, 1236, 1160, 1128, 1108, 1094, 1081, 1040, 1020, 954, 910, 862, 802, 754, 740, 724, 696, 668, 654, 616, 570, 543, 508, 433. – ¹H NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 4.45 (s, 3 H, NCH₃), 7.50–7.72 (m, 9 H, 5 phenyl, 4 phenanthren), 8.08 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, phenylen), 8.20 (d, ³J = 7.2 Hz, 1 H, phenanthren), 8.45 (d, ³J = 8.9 Hz, 1 H, phenanthren), 8.61 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, phenylen), 8.69 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, phenanthren), 8.78 (m, ³J = 8.4 Hz, 1 H, phenanthren),

9.44 (s, 2 H, pyrimidin). – ^{13}C NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 38.8, 117.8, 119.2, 121.3, 122.7, 123.3, 123.4, 126.1, 126.9, 129.0, 129.4, 129.6, 130.7, 130.8, 131.0, 131.6, 132.3, 132.4, 132.5, 133.1, 133.7, 134.1, 135.3, 139.0, 147.7, 157.4, 157.8. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 368 nm (27050), 349 (25080), 286 (32870). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 479 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02985 in CHCl_3 , Referenz Perylen mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 365 nm) = 91 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{max} = 453 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 462 (100) [M^+], 447 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 231 (11) [M^{++}]. – $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4$ (462.6): ber. C 83.09, H 4.79, N 12.11; gef. C 82.89, H 4.78, N 12.04.

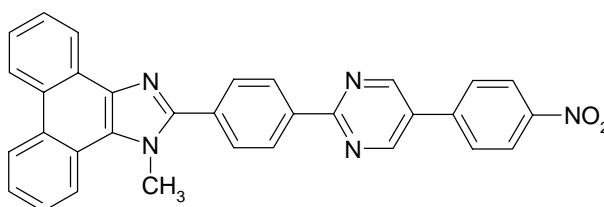
47. 2-[4-(*N*-Methylphenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-phenyl]-5-*p*-methoxyphenylpyrimidin (93b)



Verbindung 93b: **90** (0.68 g, 1.2 mmol) und 2-(*p*-Methoxyphenyl)-vinamidiniumperchlorat^[125] (**92b**) (0.33 g, 1.0 mmol) wurden unter Zusatz von Kaliumfluorid (0.22 g, 3.8 mmol) in 10 ml Pyridin 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der blaßgelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, getrocknet und zunächst aus Dimethylsulfoxid und später aus Pyridin umkristallisiert. Ausb. 0.28 g (56%), farblose Plättchen, Schmp. 323 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 cm^{-1} , 2934, 1610, 1579, 1517, 1430, 1376, 1289, 1254, 1182, 1106, 1032, 1020, 953, 864, 829, 799, 751, 741, 726, 681, 655, 602, 567, 546, 434. – ^1H NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 4.09 (s, 3 H, OCH_3), 4.68 (s, 3 H, NCH_3), 7.34 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, CH_3OCCH), 7.87 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, CH_3OCCHCH), 7.92-7.97 (m, 4 H, phenanthren), 8.31 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, phenylen), 8.43 (d, 3J = 8.9 Hz, 1 H, phenanthren), 8.68-8.71 (m, 1 H, phenanthren), 8.83 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, phenylen), 8.92 (d, 3J = 8.6 Hz, 1 H, phenanthren), 9.00-9.03 (m, 1 H, phenanthren), 9.65 (s, 2 H, pyrimidin). – ^{13}C NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 38.8, 57.4, 118.3, 121.3, 222.7, 123.3, 123.5, 124.4, 126.2, 126.9, 129.4, 129.5, 129.6, 130.7, 130.9, 131.0, 131.6, 132.2, 132.5, 133.1, 133.7, 135.3, 138.3, 147.7, 156.7, 157.1. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 367 nm (38600), 349 (37730), 310 (28410). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 463 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02818 in CHCl_3 , Referenz Perylen mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 365 nm) = 95 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{max} =

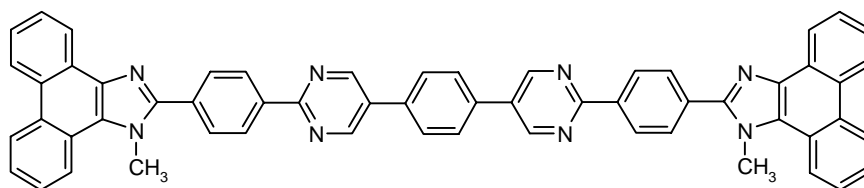
460 nm. – MS (70 eV); m/z (%): 492 (100) [M^+], 477 (3) [$M^+ - CH_3$], 246 (8) [M^{++}]. – $C_{33}H_{24}N_4O$ (492.6): ber. C 80.47, H 4.91, N 11.37; gef. C 80.10, H 4.86, N 11.19.

48. 2-[4-(*N*-Methylphenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-phenyl]-5-*p*-nitrophenylpyrimidin (93c)

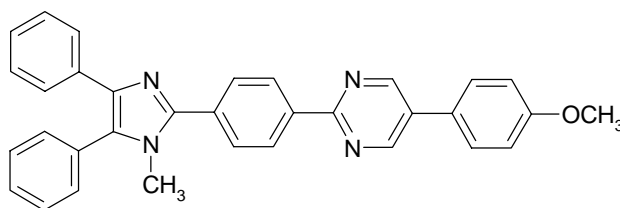


Verbindung 93c: **90** (0.68 g, 1.2 mmol) und 2-(*p*-Nitrophenyl)vinamidiniumperchlorat^[125] (**92c**) (0.35 g, 1.0 mmol) wurden unter Zusatz von Kaliumfluorid (0.22 g, 3.8 mmol) in 10 ml Pyridin 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der rote Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Pyridin umkristallisiert. Ausb. 0.31 g (61%), gelbe polymorphe Kristalle, Schmp. 322-324 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063\text{ cm}^{-1}$, 2928, 3852, 1600, 1581, 1517, 1462, 1430, 1377, 1346, 1299, 1237, 1179, 1160, 1110, 1094, 1040, 1014, 1000, 954, 854, 802, 754, 740, 725, 693, 673, 654, 615, 569, 541, 496, 433. – $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 4.70$ (s, 3 H, NCH_3), 7.89-7.99 (m, 4 H, phenanthren), 8.13 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, NO_2CCHCH), 8.33 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, NO_2CCH), 8.44 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, phenanthren), 8.63 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, phenylen), 8.70 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1 H, phenanthren), 8.87 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, phenylen), 8.93 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, phenanthren), 9.03 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, phenanthren), 9.79 (s, 2 H, pyrimidin). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 36.7$, 119.2, 120.6, 121.2, 121.3, 124.1, 124.8, 125.3, 127.3, 127.6, 127.9, 128.6, 128.7, 128.8, 128.9, 129.5, 130.4, 130.6, 131.0, 131.6, 133.1, 134.2, 136.2, 145.4, 149.5, 156.2, 157.5. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 372$ nm (33410), 306 (34420). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 475$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02756$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 370$ nm) = 1 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 566$ nm, 529. – MS (70 eV); m/z (%): 507 (100) [M^+], 461 (9) [$M^+ - \text{NO}_2$], 253 (4) [M^{++}]. – $C_{32}H_{21}N_5O_2$ (507.6): ber. C 75.73, H 4.17, N 13.80; gef. C 75.62, H 4.17, N 13.81.

49. 2,2'-Bis[4-(*N*-methylphenanthro[9,10]imidazol-2-yl)phenyl]-5,5'-(*p*-phenylen)-dipyrimidin (93d)

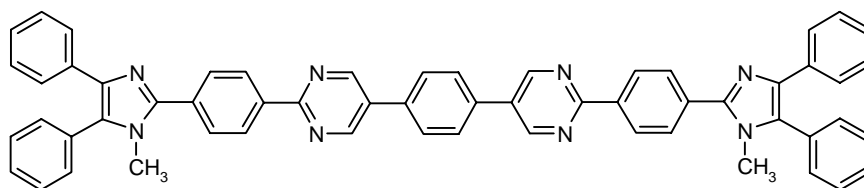


Verbindung 93d: **90** (0.91 g, 1.6 mmol) und Phenylen-1,4-bis(2-vinamidinium-perchlorat)^[126] (**92d**) (0.37 g, 0.70 mmol) wurden unter Zusatz von Kaliumfluorid (0.29 g, 5.0 mmol) in 10 ml Pyridin 20 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals erst in heißem Toluol, dann in heißem Dimethylsulfoxid digeriert und mit Wasser, Methanol und Ether gewaschen. Rohausb. 0.36 g (61%), gelbes Pulver. Schmp. > 345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063 cm⁻¹, 2927, 1610, 1583, 1519, 1461, 1427, 1375, 1330, 1237, 1160, 1084, 1041, 1019, 863, 834, 800, 754, 740, 724. – ¹H NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 4.72 (s, 6 H, NCH₃), 7.91-8.00 (m, 8 H, phenanthren), 8.24 (s, 4 H, phenylen), 8.34 (d, ³J = 7.8 Hz, 4 H, phenylen), 8.45 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H, phenanthren), 8.72 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H, phenanthren), 8.90 (d, ³J = 8.4 Hz, 4 H, phenylen), 8.96 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, phenanthren), 9.06 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, phenanthren), 9.84 (s, 4 H, pyrimidin). – ¹³C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 38.5, 120.9, 122.4, 122.9, 123.1, 125.9, 126.6, 129.1, 129.4, 129.6, 130.4, 130.6, 130.7, 130.9, 131.3, 132.2, 132.8, 133.4, 134.6, 134.9, 136.6, 147.3, 157.7, 158.7. – UV (TFA): λ_{\max} (ϵ) = 370 nm (31690). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{\max} = 498 nm. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} = 523 nm. – MS (70 eV); *m/z* (%): 846 (100) [M⁺], 831 (9) [M⁺ – CH₃], 423 (23) [M⁺⁺]. – C₅₈H₃₈N₈ (847.0): ber. C 82.25, H 4.52, N 13.23; gef. C 81.77, H 4.27, N 13.39.

50. 2-[4-(*N*-Methyl-4,5-diphenylimidazol-2-yl)-phenyl]-5-*p*-methoxyphenylpyrimidin (94a)

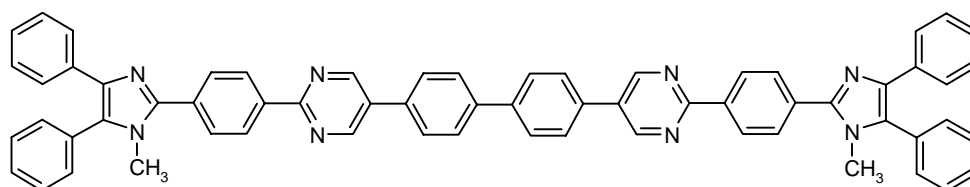
Verbindung 94a: **91b** (0.94 g, 1.7 mmol) und 2-(*p*-Methoxyphenyl)-vinamidiniumperchlorat^[125] (**92b**) (0.42 g, 1.3 mmol) wurden unter Zusatz von Kaliumfluorid (0.22 g, 3.8 mmol) in 15 ml Pyridin 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der blaßgelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.26 g (42%), farblose Plättchen. Schmp. 310-311 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052 cm⁻¹, 2926, 1609, 1580, 1517, 1503, 1431, 1378, 1289, 1253, 1184, 1132, 1073, 1015, 960, 865, 830, 800, 775, 753, 740, 697, 601, 568. – ¹H NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 3.90 (s, 3 H, NCH₃), 4.08 (s, 3 H, OCH₃), 7.33 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2 H, CH₃OCCH), 7.42-7.50 (m, 5 H, phenyl), 7.53 (d, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H, phenyl), 7.64-7.71 (m, 3 H, phenyl), 7.86 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2 H, CH₃OCCHCH), 8.22 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, phenylen), 8.75 (d, ³*J* = 8.4, 2 H, phenylen), 9.62 (s, 2 H, pyrimidin). – ¹³C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 35.7, 57.4, 118.3, 124.6, 126.9, 127.1, 129.4, 129.8, 130.9, 131.4, 132.0, 132.1, 132.6, 132.7, 132.9, 133.6, 134.0, 134.9, 135.5, 138.3, 144.9, 156.3, 156.4, 157.0. – UV (DMSO): λ_{\max} (ϵ) = 348 nm (39980), 301. – Fluoreszenz (DMSO): λ_{\max} = 474 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.03123 in CHCl₃, Referenz Perylen mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 365 nm) = 88 %. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} = 437 nm. – MS (70 eV); *m/z* (%): 494 (100) [M⁺], 247 (11) [M⁺⁺]. – C₃₃H₂₆N₄O (494.6): ber. C 80.14, H 5.30, N 11.33; gef. C 80.14, H 5.35, N 11.32.

51. 2,2'-Bis[4-(*N*-methyl-4,5-diphenylimidazol-2-yl)phenyl]-5,5'-(*p*-phenylen)-dipyrimidin (94b)



Verbindung 94b: **91b** (0.94 g, 1.7 mmol) und Phenylen-1,4-bis(2-vinamidiniumperchlorat)^[126] (**92d**) (0.4 g, 0.7 mmol) wurden unter Zusatz von Kaliumfluorid (0.24 g, 4.2 mmol) in 10 ml Pyridin 20 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (84%), gelbes Pulver. Schmp. > 345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 cm⁻¹, 2927, 1605, 1583, 1534, 1503, 1427, 1376, 1330, 1251, 1179, 1132, 1084, 1014, 1000, 960, 860, 835, 800, 760, 738, 699, 652, 577. – ¹H NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 3.71 (s, 6 H, NCH₃), 7.23-7.48 (m, 20 H, phenyl), 8.40 (s, 4 H, NCHCCCH), 8.05 (d, ³J = 7.6 Hz, 4 H, phenylen), 8.61 (d, ³J = 7.9 Hz, 4 H, phenylen), 9.59 (s, 4 H, pyrimidin). – ¹³C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 33.6, 124.7, 124.9, 127.2, 128.0, 129.0, 129.2, 129.8, 130.3, 130.4, 130.6, 130.9, 131.4, 131.9, 132.5, 132.7, 133.4, 134.7, 142.5, 155.8, 156.9. – UV (DMSO): λ_{\max} (ϵ) = 363 nm (72880), 298 (44980). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{\max} = 507 nm. – Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} = 494 nm (sh), 487. – MS (70 eV); *m/z* (%): 850 (100) [M⁺], 849 (22) [M⁺ – H], 425 (14) [M⁺⁺]. – C₅₈H₄₂N₈ (851.0): ber. C 80.15, H 5.36, N 12.17; gef. C 79.74, H 5.09, N 12.47.

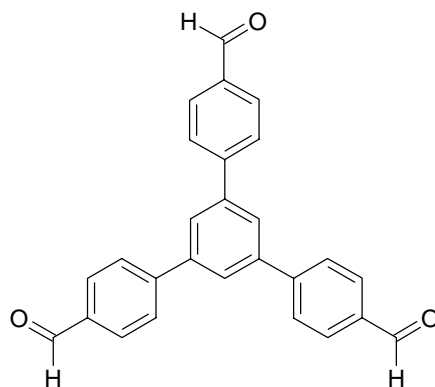
52. 2,2'-Bis[4-(*N*-methyl-4,5-diphenylimidazol-2-yl)phenyl]-5,5'-(4,4'-biphenyldiyl)-dipyrimidin (94c)



Verbindung 94c: **91b** (1.2 g, 2.1 mmol) und *p*-Biphenyldiyl-bis(2-vinamidiniumperchlorat)^[126] (**92e**) (0.46 g, 0.80 mmol) wurden unter Zusatz von Kaliumfluorid (0.30 g, 4.6 mmol) in 10 ml Pyridin 20 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem

Abkühlen wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag wurde mehrmals erst in heißem Toluol, dann in heißem Dimethylsulfoxid digeriert und mit Wasser, Methanol und Ether gewaschen. Ausb. 0.36 g (51%), gelbes Pulver. Schmp. >345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3028$ cm^{-1} , 2952, 1607, 1579, 1521, 1502, 1482, 1429, 1377, 1329, 1240, 1178, 1133, 1111, 1082, 1013, 1004, 959, 939, 918, 862, 821, 800, 787, 775, 766, 738, 718, 699, 655, 630, 570, 543, 498. – ^1H NMR (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 3.93$ (s, 6 H, NCH_3), 7.42-7.71 (m, 20 H, phenyl), 8.03 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 4 H, phenylen), 8.07 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4 H, phenylen), 8.25 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4 H, phenylen), 8.81 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4 H, phenylen), 9.76 (s, 4 H, pyrimidin). – ^{13}C NMR (dept) (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 33.7$, 129.4, 129.9, 131.2, 131.4, 132.0, 132.3, 132.6, 133.0, 157.4. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 362$ nm. – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 501$ nm. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 516$ nm. – MS (70 eV); m/z (%): 926 (100) [M^+], 925 (26) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 912 (18), 911 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 463 (23) [M^{++}]. – $\text{C}_{64}\text{H}_{46}\text{N}_8$ (927.1): ber. C 82.91, H 5.00, N 12.09; gef. C 82.68, H 5.24, N 11.86.

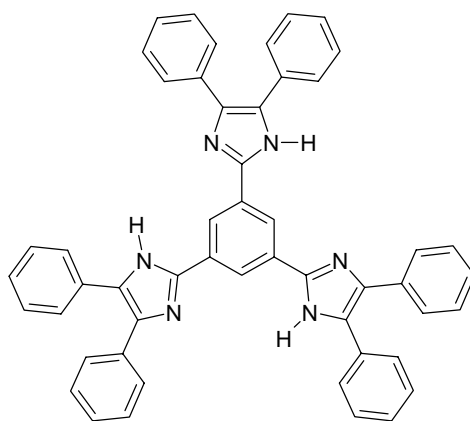
53. 1,3,5-Tris-(4-formylphenyl)benzol (96)^[130]



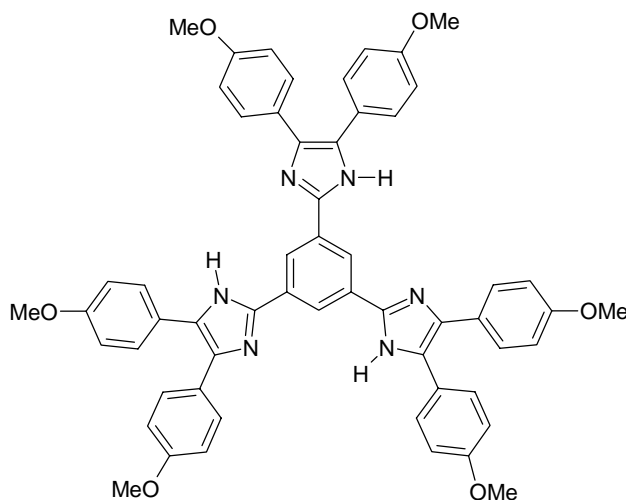
Verbindung 96: 1,3,5-Tribrombenzol (0.32 g, 1.0 mmol), Kaliumcarbonat (2.00 g, 14.5 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.17 g, 0.15 mmol) wurden in einem entgasten Gemisch aus 10 ml Dimethylformamid, 10 ml 1,2-Dimethoxyethan und 5 ml Wasser 15 min. bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde 4-Formylphenylboronsäure (0.49 g, 3.3 mmol) zugesetzt und es wurde 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. Ausbeute 0.21 g (54%) farbloses Pulver. Schmp. 209-213 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3121$ cm^{-1} , 3062, 2825, 2736, 2027, 1930, 1694, 1604, 1568, 1510, 1446, 1417, 1386, 1309, 1279, 1212, 1173, 1109,

1015, 976, 855, 824, 793, 774, 728, 701, 655, 629, 606, 570, 516, 494, 410. – ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.87$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 6 H, phenylen), 7.91 (s, 3 H, benzol), 8.03 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, phenylen), 10.11 (s, 3 H, CHO). – ^{13}C NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 126.0$, 127.6, 130.0, 135.4, 140.5, 145.2, 192.7. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 295 nm (60800). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 358$ nm. – MS (70 eV); m/z (%): 390 (100) $[\text{M}^+]$, 389 (28) $[\text{M}^+ - 1]$. – $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_3 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (399.4): ber. C 81.19, H 4.79; gef. C 79.92, H 4.84.

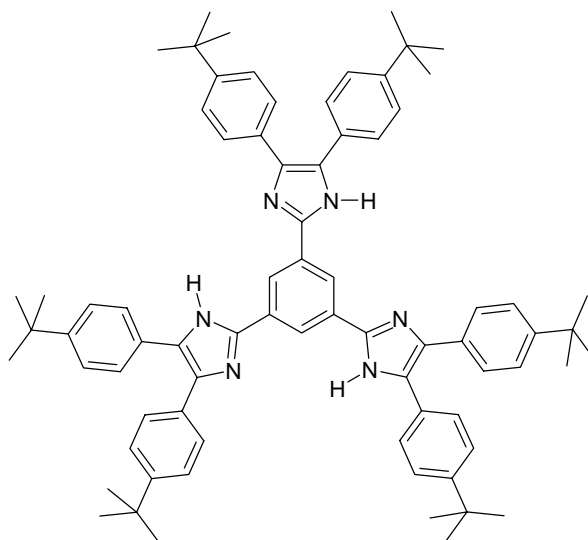
54. 2,2',2''-(1,3,5-Benzol)-4,4',4'',5,5',5''-hexaphenyl-triimidazol (113a)^[132]



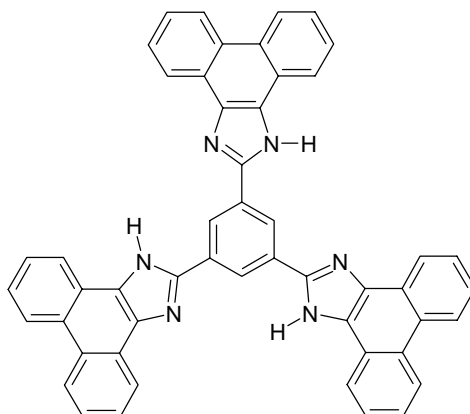
Verbindung 113a: 1,3,5-Triformylbenzol^[128] (**95**) (0.16 g, 1.0 mmol), Benzil (**112a**) (0.63 g, 3.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.53 g (72%) farbloses Pulver. Schmp. >345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 2726, 1948, 1886, 1813, 1604, 1582, 1563, 1525, 1503, 1478, 1448, 1408, 1374, 1332, 1282, 1243, 1197, 1157, 1128, 1072, 1027, 1001, 970, 914, 876, 842, 791, 764, 732, 696, 674, 603, 562, 538, 506, 453. – ^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}]\text{TFA}$): $\delta = 7.53$ -7.58 (m, 30 H, phenyl), 9.15 (s, 3 H, benzol). – ^{13}C NMR (600 MHz, $[\text{D}]\text{TFA}$): $\delta = 125.1$, 126.3, 128.1, 128.4, 129.4, 130.9, 132.0, 140.3. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 319 nm (64210). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 397$ nm. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 508$ nm. – MS (70 eV); m/z (%): 732 (100) $[\text{M}^+]$, 366 (8) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{N}_6$ (732.9): ber. C 83.58, H 4.95, N 11.47; gef. C 83.13, H 4.96, N 11.28.

55. 2,2',2''-(1,3,5-Benzol)-4,4',4'',5,5',5''-hexa-(*p*-methoxyphenyl)-triimidazol (113b)

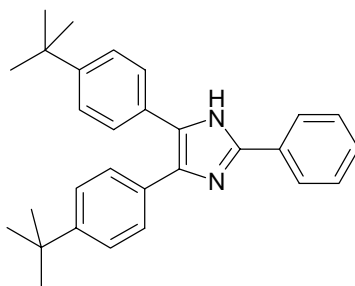
Verbindung 113b: 1,3,5-Triformylbenzol^[128] (**95**) (0.16 g, 1.0 mmol), 4,4'-Dimethoxybenzil (**112b**) (0.84 g, 3.1 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.32 g (35%) farbloses Pulver. Schmp. >345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3039 \text{ cm}^{-1}$, 3000, 2938, 2835, 2048, 1889, 1614, 1576, 1517, 1490, 1464, 1442, 1294, 1249, 1177, 1107, 1078, 1033, 970, 875, 833, 792, 779, 746, 732, 694, 624, 611, 560, 533. – ¹H NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 4.06$ (s, 18 H, OCH₃), 7.22 (d, ³J = 8.7 Hz, 12 H, phenyl), 7.62 (d, ³J = 9.6 Hz, 12 H, phenyl), 9.15 (s, 3 H, benzol). – ¹³C NMR (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 55.2$, 119.0, 126.3, 128.0, 130.0, 131.1, 140.0, 160.4. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 334 \text{ nm}$ (64050), 307 (65380). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03603$ in CHCl₃, Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 365 \text{ nm}$) = 7 %. – MS (70 eV); m/z (%): 926 (15) [M⁺ + 14], 912 (100) [M⁺], 898 (15) [M⁺ – 14], 897 (14) [M⁺ – CH₃], 882 (6) [M⁺ – CH₂O], 456 (16) [M⁺⁺]. – C₅₇H₄₈N₆O₆ (913.05): ber. C 74.98, H 5.30, N 9.20; gef. C 74.93, H 5.31, N 9.17.

56. 2,2',2''-(1,3,5-Benzol)-4,4',4'',5,5',5''-hexa-(*p*-*tert*-butylphenyl)-triimidazol (113c)

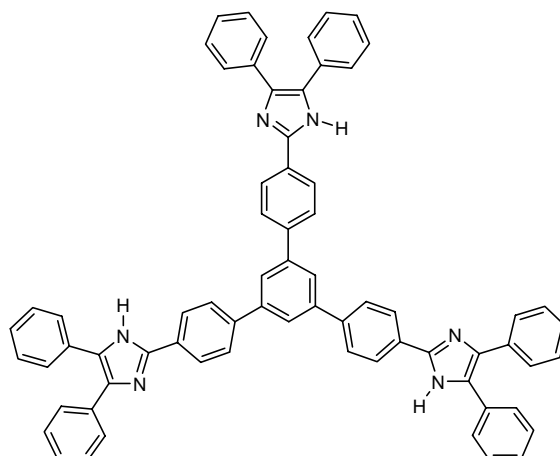
Verbindung 113c: 1,3,5-Triformylbenzol^[128] (**95**) (0.10 g, 0.60 mmol), 4,4'-Di-*tert*-butylbenzil (**112c**) (0.60 g, 1.9 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 20:1, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.32 g (50%) farbloses Pulver. Schmp. >345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2963 \text{ cm}^{-1}$, 2905, 2869, 1613, 1520, 1488, 1462, 1394, 1364, 1269, 1202, 1110, 1107, 1023, 972, 838, 792, 692, 613, 562. – ¹H NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 1.41$ (s, 54 H, *tert*-butyl), 7.54 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 12 H, phenyl), 7.64 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 12 H, phenyl), 9.10 (s, 3 H, benzol). – ¹³C NMR (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 31.5$, 36.7, 124.4, 128.5, 129.9, 130.5, 133.8, 142.1, 157.7. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 323 \text{ nm}$ (78680). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute (*E* = 0.02396 in CHCl₃, Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 365 \text{ nm}$) = 14 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$. – MS (70 eV); *m/z* (%): 1068 (100) [M⁺], 1053 (15) [M⁺ – CH₃], 534 (4) [M⁺⁺], 519 (17) [M⁺⁺ – CH₃]. – C₇₅H₈₄N₆ (1068.7): ber. C 84.23, H 7.92, N 7.86; gef. C 83.91, H 7.89, N 7.79.

57. 2,2',2''-(1,3,5-Benzol)-tri-phenanthro[9,10]imidazol (113d)

Verbindung 113d: 1,3,5-Triformylbenzol^[128] (**95**) (0.16 g, 1.0 mmol), 9,10-Phenanthrenchinon (**112d**) (0.67 g, 3.2 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und mehrmals aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Ausbeute 0.18 g (25%) farbloses Pulver. Schmp. >345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3072 cm^{-1} , 1945, 1613, 1586, 1576, 1542, 1513, 1458, 1445, 1430, 1375, 1356, 1326, 1271, 1236, 1194, 1162, 1125, 1065, 1039, 1004, 966, 946, 882, 812, 754, 723, 695, 671, 633, 614, 537, 492, 430, 405. – ^1H NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 7.89-7.95 (m, 12 H, phenanthren $\underline{\text{CH}}$ (2,3,6,7)), 8.58 (d, 3J = 6.6 Hz, 6 H, phenanthren $\underline{\text{CH}}$ (1,8)), 8.89 (d, 3J = 7.8 Hz, 6 H, phenanthren $\underline{\text{CH}}$ (4,5)), 9.26 (s, 3 H, benzol). – ^{13}C NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 125.0, 125.1, 125.4, 126.7, 127.0, 127.7, 128.2, 128.5, 129.9, 130.0, 130.2, 130.6, 130.8, 131.1, 135.0, 140.1, 151.5. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 372 nm (78750), 353 (61140), 338 (61990), 264 (161550). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 402 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02363 in CHCl_3 , Referenz Perylen mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 365 nm) = 16 %. – MS (70 eV); m/z (%): 726 (100) [M^+], 363 (14) [M^{++}]. – $\text{C}_{51}\text{H}_{30}\text{N}_6$ (726.9): ber. C 84.28, H 4.16, N 11.56; gef. C 84.00, H 4.07, N 11.75.

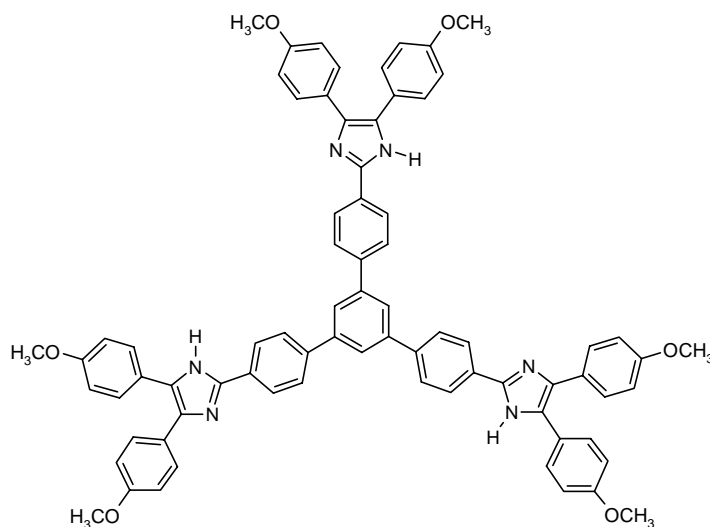
58. 4,5-Di-(*p*-*tert*-butylphenyl)-2-phenylimidazol (114c)

Verbindung 114c: Benzaldehyd (0.11 g, 1.0 mmol), 4,4'-Di-*tert*-butylbenzil (**112c**) (0.32 g, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 0.34 g (82%) farblose Nadeln. Schmp. 245 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3182 \text{ cm}^{-1}$, 3066, 2963, 2904, 2868, 1910, 1609, 1588, 1551, 1522, 1495, 1461, 1411, 1394, 1363, 1322, 1268, 1202, 1157, 1110, 1090, 1049, 1025, 974, 916, 882, 837, 773, 754, 728, 720, 704, 693, 646, 613, 590, 559, 512, 432. – ^1H NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.28$ (s, 9 H, C(CH $_3$) $_3$), 1.33 (s, 9 H, C(CH $_3$) $_3$), 7.33 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.37 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 1 H, phenyl), 7.46-7.48 (m, 6 H), 7.55 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 8.08 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 12.54 (s, 1 H, NH). – ^{13}C NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 31.0$, 31.1, 34.1, 34.3, 124.8, 125.0, 125.3, 126.5, 127.8, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 130.3, 132.4, 136.6, 145.0, 148.6, 150.1. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 314 \text{ nm}$ (26430). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.04280$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 365 \text{ nm}$) = 95 %. – MS (70 eV); m/z (%): 408 (100) [M^+], 393 (49) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]. – $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (408.6): ber. C 85.25, H 7.89, N 6.86; gef. C 85.16, H 7.82, N 6.86.

59. 2,2',2''-[[[(1,3,5-Benzol)-4,4',4'',5,5',5''-hexaphenyl]tri-*p*-phenyl]-triimidazol (115a)

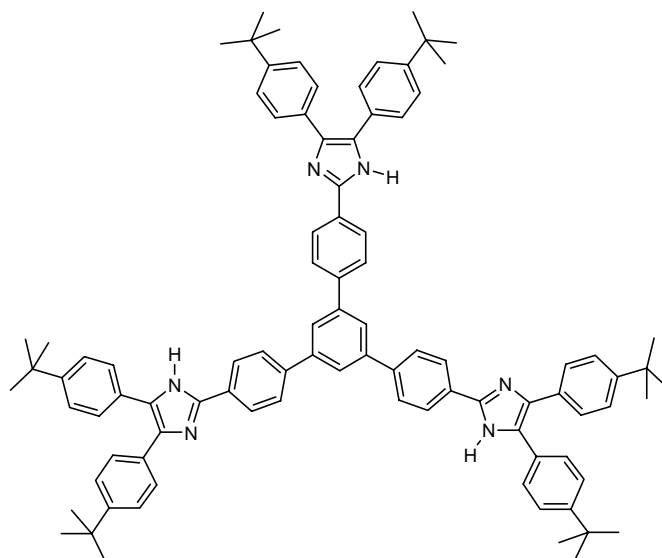
Verbindung 115a: **96** (0.20 g, 0.51 mmol), Benzil (**112a**) (0.35 g, 1.7 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 45 ml Eisessig 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der farblose Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus einem Gemisch aus Butanol und Dimethylformamid (7.5:1) umkristallisiert. Ausbeute 0.31 g (63%) farblose Nadelchen. Schmp. >345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056 \text{ cm}^{-1}$, 1602, 1540, 1505, 1490, 1444, 1418, 1284, 1250, 1199, 1157, 1122, 1072, 1026, 1001, 972, 914, 887, 837, 765, 741, 696, 674, 665, 602, 574, 472. – ^1H NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 7.49\text{-}7.59$ (m, 30 H, phenyl), 8.10-8.13 (m, 6 H, phenylen, 3 H benzol), 8.20 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 6 H, phenylen). – ^{13}C NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 136.9$, 137.6, 138.5, 139.3, 140.1, 140.6, 141.5, 141.9, 152.6, 155.6, 157.3. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 344 nm (113100). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 429$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02778$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 365$ nm) = 74 %. – MS (70 eV); m/z (%): 960 (100) [M^+], 480 (19) [M^{++}]. – $\text{C}_{69}\text{H}_{48}\text{N}_6$ (961.2): ber. C 86.22, H 5.03, N 8.74; gef. C 85.93, H 4.90, N 8.81.

60. 2,2',2''-[[[(1,3,5-Benzol)-4,4',4'',5,5',5''-hexa-(*p*-methoxyphenyl)]tri-*p*-phenyl]-triimidazol (115b)

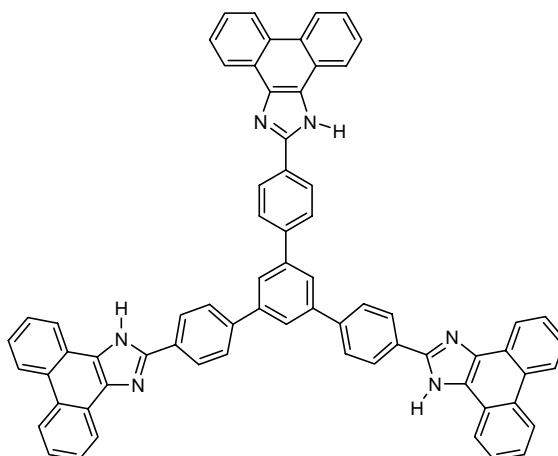


Verbindung 115b: **96** (0.20 g, 0.51 mmol), 4,4'-Dimethoxybenzil (**112b**) (0.45 g, 1.7 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 45 ml Eisessig 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der farblose Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 2:1, mit 4 ml Triethylamin in 600 ml, 2. Fraktion) gereinigt und aus Butanol umkristallisiert. Ausbeute 0.26 g (45%) farblose Nadelchen. Schmp. 242-245 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3037 \text{ cm}^{-1}$, 2998, 2934, 2834, 2045, 1613, 1575, 1519, 1499, 1464, 1441, 1420, 1293, 1248, 1175, 1107, 1073, 1032, 973, 960, 887, 833, 802, 745, 703, 646, 634, 622, 612, 592, 533. – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 4.06$ (s, 18 H, OCH_3), 7.18 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 12 H, H_3COCCH), 7.57 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 12 H, $\text{H}_3\text{COCCHCH}$), 8.11-8.16 (m, 12 H, phenylen, 3 H, benzol). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, [D]TFA): $\delta = 57.5$, 121.7, 122.8, 128.4, 129.3, 130.8, 130.9, 131.5, 132.0, 143.4, 146.2, 148.1, 162.3. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 356 nm (101100). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 459$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02373$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 365$ nm) = 38 %. – MS (70 eV); m/z (%): 1183 (11) [$\text{M}^+ + 42$], 1169 (45) [$\text{M}^+ + 28$], 1155 (93) [$\text{M}^+ + 14$], 1141 (100) [M^+], 1127 (71) [$\text{M}^+ - 14$], 1126 (16) [$\text{M}^+ - 15$], 1113 (30) [$\text{M}^+ - 28$], 1111 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 1099 (9) [$\text{M}^+ - 42$], 584 (15) [$\text{M}^{++} + 14$], 577 (27) [$\text{M}^{++} + 7$], 570 (33) [M^{++}], 563 (20) [$\text{M}^{++} - 7$], 556 (9) [$\text{M}^{++} - 14$]. – $\text{C}_{75}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_6$ (1141.3): ber. C 78.93, H 5.30, N 7.36; gef. C 78.20, H 5.30, N 7.20.

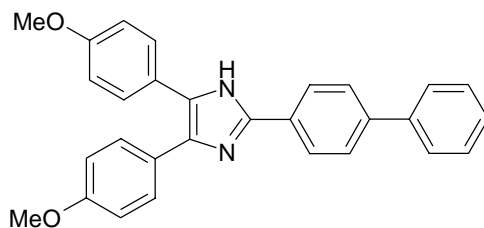
61. 2,2',2''-[[[(1,3,5-Benzol)-4,4',4'',5,5',5''-hexa-(*p*-*tert*-butylphenyl)]tri-*p*-phenyl]-triimidazol (115c)



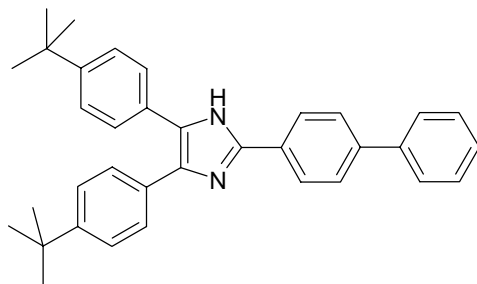
Verbindung 115c: **96** (0.20 g, 0.51 mmol), 4,4'-Di-*tert*-butylbenzil (**112c**) (0.54 g, 1.7 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 45 ml Eisessig 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der farblose Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert.. Ausbeute 0.31 g (47%) grünlich schimmernde Plättchen. Schmp. 289-294 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3032 cm^{-1} , 2962, 2904, 1912, 1792, 1706, 1595, 1565, 1522, 1498, 1476, 1462, 1416, 1394, 1363, 1268, 1202, 1110, 1017, 975, 961, 887, 838, 740, 728, 719, 703, 678, 645, 613, 560. – ^1H NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 1.40 (s, 54 H, C(CH₃)₃), 7.49 (d, 3J = 8.4 Hz, 12 H, (CH₃)₃CCCH), 7.59 (d, 3J = 7.8 Hz, 12 H, (CH₃)₃CCCH), 8.07 (s, 6 H, phenylen, 3 H, benzol), 8.16 (d, 3J = 7.8, 6 H, phenylen). – ^{13}C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 31.9, 36.6, 122.9, 124.8, 128.3, 128.5, 129.1, 129.8, 130.9, 132.1, 143.4, 145.8, 147.8, 157.3. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 345 nm (101300). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 440 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.03011 in CHCl₃, Referenz Perylen mit Φ = 100 %, λ_{anger} = 365 nm) = 60 %. – MS (70 eV); m/z (%): 1297 (100) [M⁺], 1282 (26) [M⁺ – CH₃], 649 (7) [M⁺⁺], 634 (21) [M⁺⁺ – CH₃]. – C₉₃H₉₆N₆ (1297.8): ber. C 86.07, H 7.46, N 6.48; gef. C 85.72, H 7.25, N 6.43.

62. 2,2',2''-[(1,3,5-Benzol)-tri-*p*-phenyl]-tri-phenanthro[9,10]imidazol (115d)

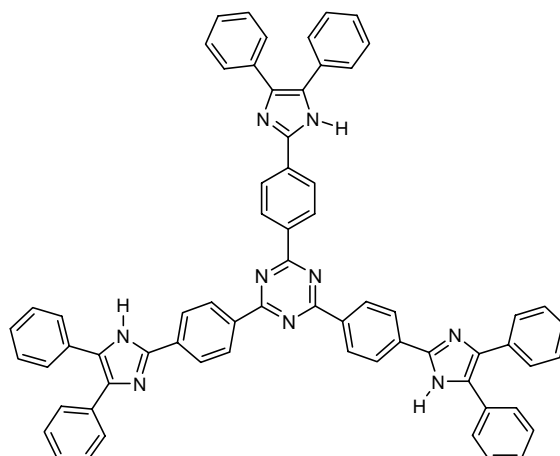
Verbindung 115d: **96** (0.20 g, 0.51 mmol), 9,10-Phenanthrenchinon (**112d**) (0.35 g, 1.7 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 45 ml Eisessig 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der farblose Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus mehrmals aus Cyclopentanon und Dimethylformamid umkristallisiert. Ausbeute 0.15 g (31%) farbloses Pulver. Schmp. 278-281 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3059 \text{ cm}^{-1}$, 1654, 1614, 1527, 1508, 1484, 1456, 1429, 1405, 1236, 1202, 1130, 1063, 1043, 1016, 954, 836, 802, 756, 724, 671, 662, 630, 614, 526, 430. – ^1H NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.67\text{-}7.85$ (m, 12 H, phenanthren), 8.25-8.30 (m, 6 H, phenylen, 3 H, benzol), 8.54 (d, $^3J = 8.4$, 6 H, phenylen), 8.63-8.71 (m, 6 H, phenanthren), 8.93 (t, $^3J = 9.0$, 6 H, phenanthren), 13.58 (s, 3 H, NH). – ^{13}C NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 121.9, 122.0, 122.3, 123.7, 124.1, 125.0, 125.4, 126.6, 126.9, 127.0, 127.1, 127.5, 127.7, 128.0, 129.7, 130.1, 137.1, 140.3, 141.1, 145.7, 148.7$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 377 \text{ nm}$ (79860), 358 (74320), 345 (71960), 266 (133100). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02667$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 365 \text{ nm}$) = 66 %. – MS (70 eV); m/z (%): 954 (100) $[\text{M}^+]$, 477 (40) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{69}\text{H}_{42}\text{N}_6$ (955.1): ber. C 86.77, H 4.43, N 8.80; gef. C 86.88, H 4.39, N 8.52.

63. 2-(4-Biphenyl)-4,5-di-*p*-methoxyphenylimidazol (116b)

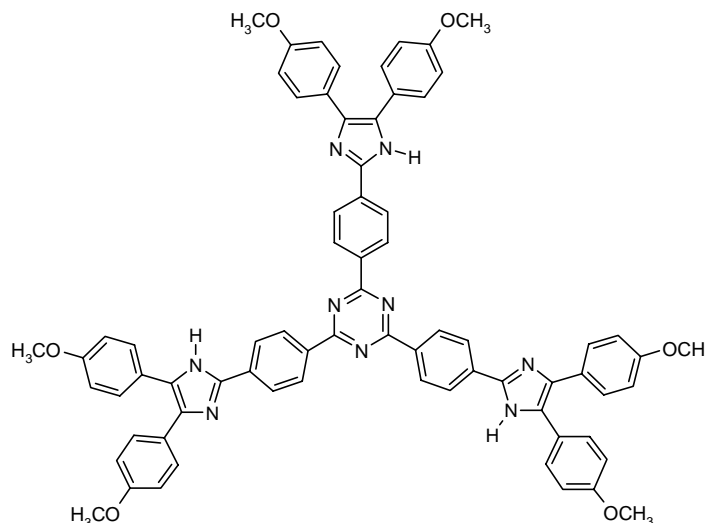
Verbindung 116b: 4-Biphenylaldehyd (0.18 g, 1.0 mmol), 4,4'-Dimethoxybenzil (**112b**) (0.27 g, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 0.19 g (48%) farblose Nadelchen. Schmp. 212-215 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3035 \text{ cm}^{-1}$, 2999, 2935, 2834, 2048, 1614, 1575, 1545, 1520, 1506, 1491, 1465, 1430, 1294, 1247, 1177, 1107, 1076, 1034, 1008, 969, 832, 802, 792, 768, 744, 733, 697, 620, 592, 555, 534, 502. – $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.77$ (s, 3 H, OCH_3), 3.82 (s, 3 H, OCH_3), 6.90 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, CH_3OCCH), 7.03 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, CH_3OCCH), 7.39 (t, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H, phenyl), 7.45 (d, $^3J = 9.0 \text{ Hz}$, 2 H), 7.49 (d, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 2 H), 7.51 (d, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 2 H), 7.76 (d, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 2 H), 7.80 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H), 8.17 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H), 12.57 (s, 1 H, NH). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 55.4$, 55.5, 114.0, 114.5, 123.8, 125.9, 126.9, 127.2, 127.7, 127.9, 128.2, 128.5, 129.3, 129.4, 129.9, 130.1, 132.4, 137.0, 139.8, 139.9, 144.8, 158.3, 159.1. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 343 \text{ nm}$ (30700). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03141$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 341 \text{ nm}$) = 20 %. – MS (70 eV); m/z (%): 432 (100) $[\text{M}^+]$, 417 (16) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 216 (6) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (432.5): ber. C 80.53, H 5.59, N 6.48; gef. C 79.96, H 5.55, N 6.10.

64. 2-(4-Biphenyl)-4,5-di-(*p*-*tert*-butylphenyl)-imidazol (116c)

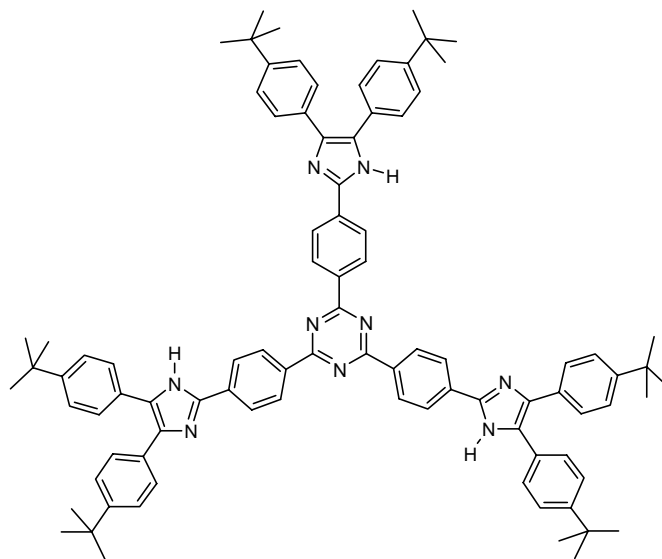
Verbindung 116c: 4-Biphenylaldehyd (0.18 g, 1.0 mmol), 4,4'-Di-*tert*-butylbenzil (**112c**) (0.32 g, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 0.32 g (65%) farblose Plättchen. Schmp. 250 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3033 \text{ cm}^{-1}$, 2963, 2904, 2868, 1601, 1563, 1522, 1506, 1490, 1462, 1430, 1394, 1363, 1269, 1202, 1110, 1076, 1022, 1008, 975, 838, 767, 734, 698, 612, 560. – $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.29$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.34 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H), 7.39 (t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 1 H, phenyl), 7.48-7.50 (m, 6 H), 7.55 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H), 7.75 (d, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H), 7.79 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H), 8.16 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H), 12.62 (s, 1 H, NH). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 31.0$, 34.1, 34.3, 112.8, 124.8, 125.3, 125.5, 126.4, 126.5, 126.8, 127.5, 128.1, 128.3, 128.9, 129.4, 132.4, 136.8, 139.4, 144.8, 148.7, 150.2. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 335 \text{ nm}$ (35060). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$. – MS (70 eV); m/z (%): 484 (100) $[\text{M}^+]$, 469 (35) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$. – $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2$ (484.7): ber. C 86.73, H 7.49, N 5.78; gef. C 86.53, H 7.43, N 5.76.

65. 2,4,6-Tris-[4-(4,5-diphenylimidazol-2-yl)-phenyl]-1,3,5-triazin (119a)

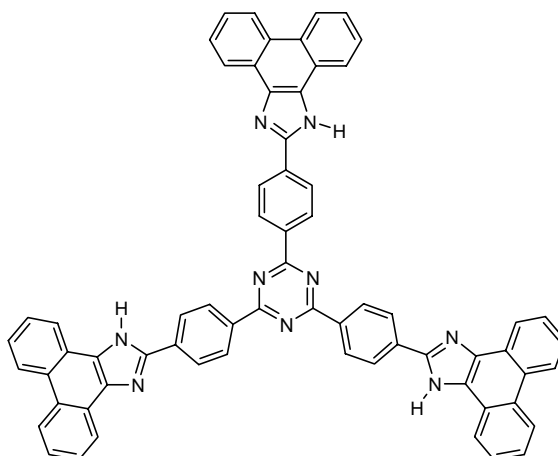
Verbindung 119a: 2,4,6-Tri-(benzaldehyd-4-yl)-1,3,5-triazin^[129] (**97**) (0.39 g, 1.0 mmol), Benzil (**112a**) (0.63 g, 3.0 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 45 ml Eisessig 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der farblose Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Rohausbeute 0.45 g (47%) gelbes Pulver. Schmp. 268°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057 cm^{-1} , 1610, 1578, 1515, 1471, 1442, 1405, 1300, 1286, 1244, 1181, 1149, 1116, 1072, 1017, 972, 915, 869, 846, 820, 766, 738, 696, 679, 604, 521, 485. – ¹H NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 7.55-7.63 (m, 30 H, phenyl), 8.47 (d, ³J = 8.7 Hz, 6 H, phenylen), 9.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 6 H, phenylen). – ¹³C NMR (600 MHz, [D]TFA): δ = 125.2, 127.5, 127.8, 128.0, 129.4, 130.9, 131.5, 131.8, 135.3, 142.2, 169.8. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 395 nm (78690), 277 (55890). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 541 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03033$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 385$ nm) = 56 %. – MS (70 eV); m/z (%): 964 (100) [M^+], 482 (21) [M^{++}], 321 (12) [$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3$]. – $\text{C}_{66}\text{H}_{45}\text{N}_9$ (964.2): ber. C 82.22, H 4.70, N 13.08; gef. C 82.09, H 4.76, N 12.99.

66. 2,4,6-Tris-[4-(4,5-di-*p*-methoxyphenylimidazol-2-yl)-phenyl]-1,3,5-triazin (119b)

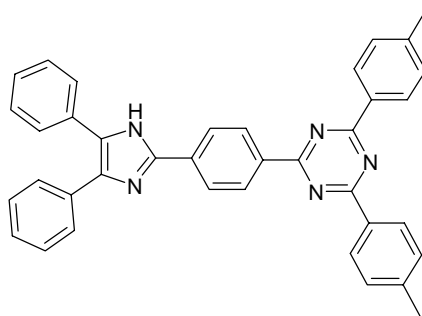
Verbindung 119b: 2,4,6-Tri-(benzaldehyd-4-yl)-1,3,5-triazin^[129] (**97**) (0.39 g, 1.0 mmol), 4,4'-Dimethoxybenzil (**112b**) (0.97 g, 3.6 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 45 ml Eisessig 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform/Ethylacetat 20:1, 2. Chloroform/Ethylacetat 10:1, 3. Ethylacetat) gereinigt und aus Butanol umkristallisiert.. Ausbeute 0.49 g (42%) gelbes Pulver. Schmp. 263 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2935 cm^{-1} , 2835, 2046, 1611, 1576, 1519, 1499, 1474, 1441, 1403, 1371, 1295, 1249, 1179, 1150, 1108, 1075, 1032, 973, 869, 833, 821, 802, 764, 746, 699, 626, 611, 592, 532. – ^1H NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 4.07 (s, 18 H, OCH_3), 7.20 (d, 3J = 9.0 Hz, 12 H, H_3COCCH), 7.60 (d, 3J = 8.7 Hz, 12 H, $\text{H}_3\text{COCCHCH}$), 8.43 (d, 3J = 8.4, 6 H, phenylen), 9.10 (d, 3J = 8.7, 6 H, phenylen). – ^{13}C NMR (300 MHz, [D]TFA): δ = 57.5, 117.8, 121.2, 129.7, 130.8, 132.1, 132.9, 134.0, 137.9, 144.1, 162.6, 172.0. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 412 nm (78040), 291 (77550). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 512 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02925$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100\%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 400$ nm) = 25 %. – MS (70 eV); m/z (%): 1185 (7) [$\text{M}^+ + 42$], 1171 (39) [$\text{M}^+ + 28$], 1157 (83) [$\text{M}^+ + 14$], 1143 (100) [M^+], 1129 (68) [$\text{M}^+ - 14$], 1128 (17) [$\text{M}^+ - 15$], 1115 (29) [$\text{M}^+ - 28$], 1113 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 1101 (9) [$\text{M}^+ - 42$], 586 (10) [$\text{M}^{++} + 14$], 579 (21) [$\text{M}^{++} + 7$], 572 (24) [M^{++}], 565 (16) [$\text{M}^{++} - 7$]. – $\text{C}_{72}\text{H}_{57}\text{N}_9\text{O}_6$ (1143.4): ber. C 75.57, H 5.02, N 11.02; gef. C 75.14, H 5.24, N 10.56.

67. 2,4,6-Tris-[4-(4,5-di-*p*-*tert*-butylphenylimidazol-2-yl)-phenyl]-1,3,5-triazin (119c)

Verbindung 119c: 2,4,6-Tri-(benzaldehyd-4-yl)-1,3,5-triazin^[129] (**97**) (0.30 g, 0.76 mmol), 4,4'-Di-*tert*-butylbenzil (**112c**) (0.81 g, 3.3 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 60 ml Eisessig 18 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Chloroform/Ethylacetat 3:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Butanol umkristallisiert. Ausbeute 0.47 g (48%) gelbes Pulver. Schmp. 296-301 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3068 \text{ cm}^{-1}$, 2963, 2905, 2869, 1912, 1612, 1577, 1515, 1478, 1436, 1394, 1366, 1300, 1269, 1242, 1202, 1180, 1150, 1110, 1068, 1017, 975, 960, 869, 838, 820, 754, 738, 728, 694, 613, 560, 434. – ¹H NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 1.42$ (s, 54 H, C(CH₃)₃), 7.53 (d, ³J = 8.4 Hz, 12 H, (CH₃)₃CCCH), 7.63 (d, ³J = 8.7 Hz, 12 H, (CH₃)₃CCCHCH), 8.45 (d, ³J = 8.1 Hz, 6 H, phenylen), 9.08 (d, ³J = 8.1, 6 H, phenylen). – ¹³C NMR (300 MHz, [D]TFA): $\delta = 31.9, 36.7, 124.4, 128.6, 129.6, 129.9, 130.4, 133.6, 134.1, 136.7, 143.6, 157.7, 171.7$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 404 \text{ nm}$ (81290), 284 (62680). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03298$ in CHCl₃, Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 390 \text{ nm}$) = 51 %. – Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 502 \text{ nm}$. – MS (70 eV); m/z (%): 1301 (100) [M⁺], 1300 (92) [M⁺ – 1], 1286 (19) [M⁺ – CH₃], 650 (14) [M⁺⁺], 635 (21) [M⁺⁺ – CH₃]. – C₉₀H₉₃N₉ (1300.8): ber. C 83.10, H 7.21, N 9.69; gef. C 83.14, H 7.27, N 9.48.

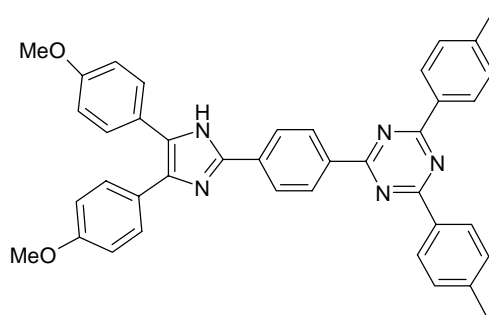
68. 2,4,6-Tris-[4-(phenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-phenyl]-1,3,5-triazin (119d)

Verbindung 119d: 2,4,6-Tri-(benzaldehyd-4-yl)-1,3,5-triazin^[129] (**97**) (0.24 g, 0.60 mmol), 9,10-Phenanthrenchinon (**112d**) (0.413 g, 1.98 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 70 ml Eisessig 18 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Dimethylformamid umkristallisiert. Ausbeute 0.17 g (29%) gelbes Pulver. Schmp. > 300 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3071 \text{ cm}^{-1}$, 1696, 1610, 1574, 1547, 1516, 1463, 1462, 1408, 1373, 1302, 1237, 1182, 1161, 1149, 1112, 1064, 1042, 1017, 967, 869, 846, 818, 755, 724, 709, 692, 672, 632, 615, 521, 428. – ¹H NMR (400 MHz, 90 °C, [D₆]DMSO): $\delta = 7.66$ -7.78 (m, 12 H, phenanthren), 8.55-8.65 (m, 12 H, phenanthren), 8.81 (d, ³J = 8.0 Hz, 6 H, phenylen), 8.93 (d, ³J = 6.0 Hz, 6 H, phenylen). – ¹³C NMR (400 MHz, 90 °C, [D₆]DMSO): $\delta = 113.5$, 116.4, 121.5, 123.5, 125.5, 126.5, 126.8, 127.1, 127.8, 128.5, 129.0, 147.5, 157.5, 157.9. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 401 \text{ nm}$ (69620), 263 (135600). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02366$ in CHCl₃, Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 390 \text{ nm}$) = 58 %. – MS (70 eV); m/z (%): 957 (70) [M⁺], 479 (24) [M⁺⁺], 319 (100) [C₂₂H₁₃N₃]. – C₆₆H₃₉N₉ (958.1): ber. C 82.74, H 4.10, N 13.16; gef. C 82.81, H 4.07, N 12.93.

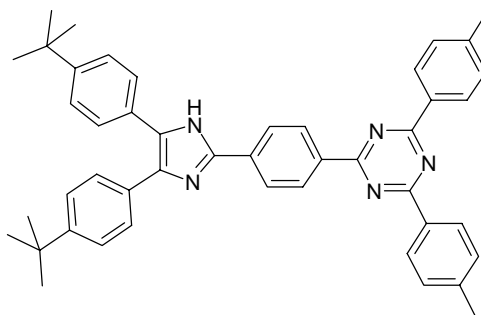
69. 2-[4-(4,5-Diphenylimidazol-2-yl)-phenyl]-4,6-di-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin (121a)

Verbindung 121a: **123** (0.37 g, 1.0 mmol), Benzil (**112a**) (0.21 g, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig und 5 ml Dichlorethan 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Chloroform/Essigsäureethylester 5:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.43 g (77%) hellgelbes Pulver. Schmp. 337-338°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$, 3035, 2920, 2296, 1928, 1806, 1612, 1583, 1515, 1472, 1443, 1408, 1370, 1301, 1287, 1246, 1202, 1180, 1149, 1112, 1072, 1020, 972, 914, 866, 849, 808, 791, 766, 758, 713, 697, 686, 674, 640, 606, 598, 582, 505, 489. – ^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.47$ (s, 6 H, CH_3), 7.26-7.61 (m, 14 H, 10 H phenyl, 4 H phenylen), 8.36 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, phenylen), 8.67 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 4 H, phenylen), 8.83 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, phenylen). – ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.8$, 128.0, 128.7, 129.0, 129.4, 130.9, 131.5, 143.1, 169.8. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 382 nm (30360), 284 (50520). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 523$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02928$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 365$ nm) = 95 %. – MS (70 eV); m/z (%): 555 (100) $[\text{M}^+]$, 278 (6) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_5$ (555.7): ber. C 82.14, H 5.26, N 12.60; gef. C 81.98, H 5.24, N 12.67.

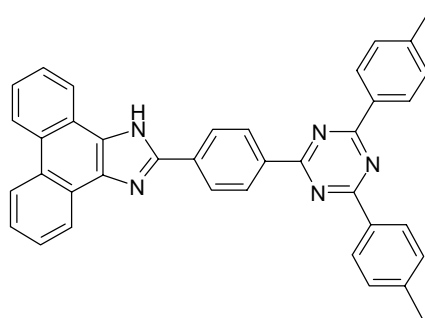
**70. 2-[4-(4,5-Di-*p*-methoxyphenylimidazol-2-yl)-phenyl]-4,6-di-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin
(121b)**



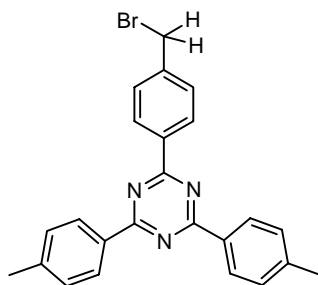
Verbindung 121b: 123 (0.37 g, 1.0 mmol), 4,4'-Dimethoxybenzil (**112b**) (0.27 g, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig und 5 ml Dichlorethan 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Chloroform/Essigsäureethylester 5:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.46 g (75%) hellgelbes Pulver. Schmp. 276-278 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3036 \text{ cm}^{-1}$, 2931, 2836, 1612, 1583, 1516, 1476, 1441, 1408, 1294, 1249, 1180, 1149, 1110, 1076, 1034, 973, 865, 834, 808, 792, 771, 758, 628, 590, 582, 517. – ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.49$ (s, 6 H, CH_3), 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 3.86 (s, 3 H, OCH_3), 6.88 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, CH_3OCCH), 6.95 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, CH_3OCCH), 7.38 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4 H, CH_3CCH), 7.42 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, CH_3OCCHCH), 7.63 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, CH_3OCCHCH), 8.08 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, phenylen), 8.67 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4 H, phenylen), 8.83 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, phenylen), 9.41 (s, 1 H, NH). – ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.8, 55.3, 55.4, 113.8, 114.5, 123.4, 125., 127.4, 127.5, 128.9, 129.0, 129.3, 129.4, 129.5, 133.4, 133.6, 136.4, 138.4, 143.1, 144.6, 158.8, 159.5, 170.9, 171.6$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 398 \text{ nm} (25270), 288 (59540)$. – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03103$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 380 \text{ nm}$) = 58 %. – MS (70 eV); m/z (%): 615 (100) [M^+], 600 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 308 (7) [M^{++}]. – $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2$ (615.7): ber. C 78.03, H 5.40, N 11.37; gef. C 78.07, H 5.47, N 11.34.

**71. 2-[4-(4,5-Di-*p*-*tert*-butylphenylimidazol-2-yl)-phenyl]-4,6-di-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin
(121c)**

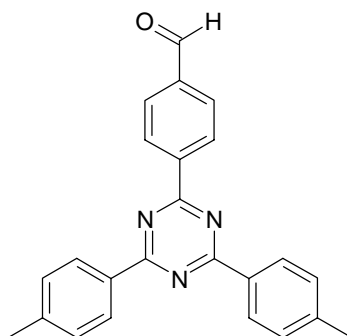
Verbindung 121c: **123** (0.37 g, 1.0 mmol), 4,4'-Di-*tert*-butylbenzil (**112c**) (0.32 g, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig und 5 ml Dichlorethan 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Chloroform/Essigsäureethylester 5:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.49 g (73%) gelbes Pulver. Schmp. 294-299 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066 \text{ cm}^{-1}$, 3035, 2963, 2904, 2868, 1923, 1611, 1584, 1515, 1463, 1408, 1369, 1302, 1268, 1244, 1180, 1149, 1110, 1020, 975, 960, 865, 834, 808, 791, 771, 758, 721, 703, 640, 582, 521, 493. – $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.32$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.45 (s, 6 H, CH_3), 7.43 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4 H, phenylen), 7.45 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4 H, phenylen), 7.53 (d, $^3J = 10.8$ Hz, 4 H, phenylen), 8.30 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, phenylen), 8.62 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 4 H, phenylen), 8.76 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, phenylen), 9.50 (s, 1 H, NH). – $^{13}\text{C NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.8, 31.4, 34.7, 125.1, 125.3, 125.9, 127.4, 128.1, 129.0, 129.4, 129.5, 133.4, 133.7, 136.4, 143.1, 144.9, 170.9, 171.6$. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 389 nm (30580), 286 (57350). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 535$ nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02785$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 375$ nm) = 73 %. – MS (70 eV); m/z (%): 667 (100) [M^+], 652 (26) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]. – $\text{C}_{46}\text{H}_{45}\text{N}_5$ (667.9): ber. C 82.72, H 6.79, N 10.49; gef. C 82.59, H 6.70, N 10.47.

72. 2-[4-(Phenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-phenyl]-4,6-di-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin (121d)

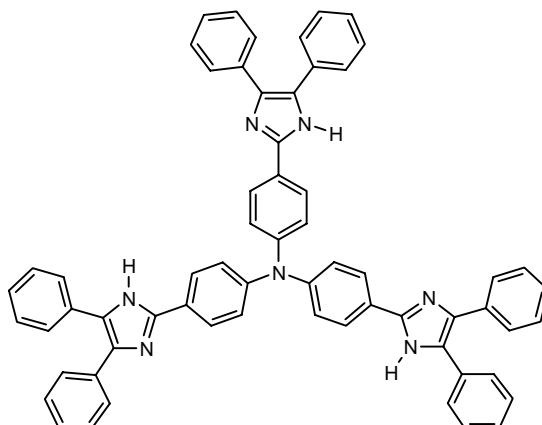
Verbindung 121d: **123** (0.37 g, 1.0 mmol), Phenanthrenchinon (**112d**) (0.21 g, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig und 5 ml Dichlorethan 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform, 2. Chloroform/Essigsäureethylester 2:1, 1. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.28 g (51%) gelbes Pulver. Schmp. >345 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066 \text{ cm}^{-1}$, 2958, 2929, 2872, 1693, 1612, 1583, 1514, 1463, 1426, 1408, 1371, 1302, 1237, 1204, 1180, 1149, 1111, 1070, 1039, 1019, 953, 866, 849, 808, 771, 754, 724, 708, 692, 678, 640, 615, 582, 510, 488. – ^1H NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.39$ (s, 6 H; CH_3), 7.40 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4 H, phenylen), 7.58-7.75 (m, 4 H, phenanthren), 8.48 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.54 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.59 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4 H), 8.78-8.85 (m, 4 H). – ^{13}C NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 21.5$, 124.9, 125.2, 126.6, 127.0, 128.3, 128.5, 129.2, 130.1, 130.6, 131.0, 131.6, 132.1, 132.4, 135.6, 137.2, 138.9, 140.2, 146.1, 151.0, 173.2, 173.7. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 389 \text{ nm}$ (34720), 264 (68400). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 514 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02459$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 380 \text{ nm}$) = 75 %. – MS (70 eV); m/z (%): 553 (100) $[\text{M}^+]$, 277 (6) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{N}_5$ (553.7): ber. C 82.44, H 4.92, N 12.65; gef. C 82.43, H 4.95, N 12.46.

73. 2-(4-Brommethylphenyl)-4,6-di-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin (123a)

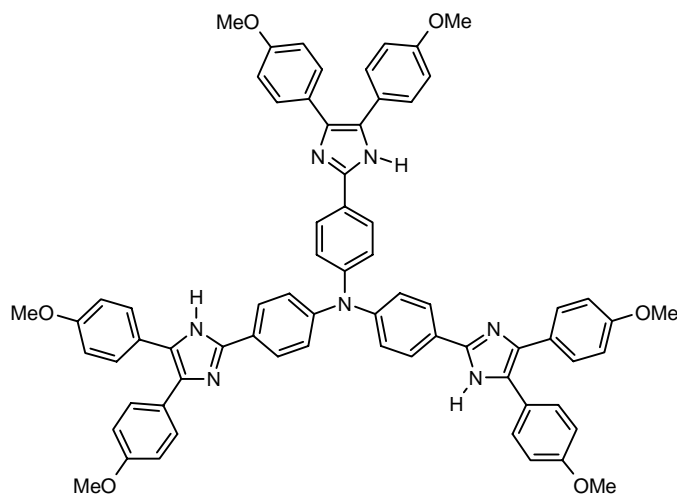
Verbindung 123a: 2,4,6-Tri-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin^[129] (**123b**) (7.00 g, 19.9 mmol) wurde mit *N*-Bromsuccinimid (3.55 g, 19.9 mmol) in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid 20 h zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgekocht, heiß abgesaugt, mit Methanol und Ether gewaschen und aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 6.30 g (74%) farblose Plättchen. Schmp. 223-225 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3128 \text{ cm}^{-1}$, 3067, 3036, 3012, 2969, 2918, 2859, 2660, 2510, 2292, 1927, 1806, 1735, 1610, 1584, 1515, 1438, 1408, 1370, 1230, 1227, 1212, 1201, 1178, 1148, 1110, 1096, 1039, 1020, 972, 854, 802, 781, 771, 752, 710, 678, 641, 604, 582, 501, 475, 436. – ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.46$ (s, 6 H, CH₃), 4.56 (s, 2 H, CH₂Br), 7.35 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 4 H, phenylen) 7.56 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H, phenylen), 8.63 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4 H, phenylen), 8.71 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H, phenylen). – ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.7, 32.8, 128.9, 129.2, 133.5, 136.1, 136.6, 142.0, 142.8, 143.3, 170.8, 171.5$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 289 \text{ nm} (64300)$. – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$. – MS (70 eV); *m/z* (%): 431 (77) [M⁺], 350 (100) [M⁺ – Br], 117 (27) [M⁺ – C₈H₇N]. – C₂₄H₂₀N₃Br (430.4): ber. C 66.98, H 4.68, N 9.76, Br 18.57; gef. C 67.02, H 4.72, N 9.69, Br 18.23.

74. 2-(Benzaldehyd-4-yl)-4,6-di-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin (123)

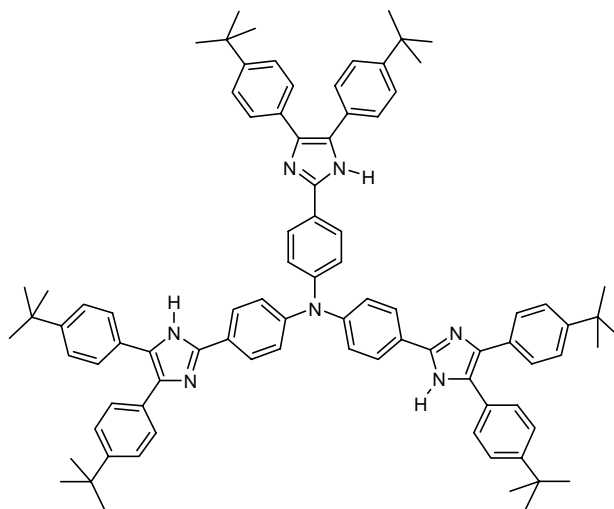
Verbindung 123: **123a** (2.50 g, 5.80 mmol) wurde mit Hexamethylentetramin (0.981 g, 6.96 mmol) in 70 ml Chloroform 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 40 ml 50proz. Eisessig suspendiert und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 1.5 h wurde zu der Lösung 10 ml 6 N Salzsäure langsam zutropft und weitere 10 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.53 g (25%) farblose Plättchen. Schmp. 267-268 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066 cm^{-1} , 3035, 3012, 2919, 2817, 2728, 2505, 2308, 1927, 1807, 1702, 1638, 1610, 1585, 1514, 1418, 1409, 1363, 1297, 1242, 1203, 1179, 1148, 1110, 1054, 1039, 1018, 862, 852, 824, 801, 785, 772, 712, 676, 640, 631, 582, 512, 500, 433, 410. – ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 2.48 (s, 6 H, CH_3), 7.37 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, phenylen) 8.05 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, phenylen), 8.64 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, phenylen), 8.90 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, phenylen), 10.15 (s, 1 H, CHO). – ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 21.8, 129.3, 129.5, 129.6, 129.7, 133.3, 138.7, 141.9, 143.4, 170.4, 171.8, 192.0. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 289 nm (69600). – MS (70 eV); m/z (%): 365 (100) [M^+], 117 (38) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_7\text{N}$]. – $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (365.4): ber. C 78.88, H 5.24, N 11.50; gef. C 78.90, H 5.16, N 11.57.

75. Tri-(4-(4,5-diphenylimidazol-2-yl)-phenyl)-amin (124a)

Verbindung 124a: 4,4',4''-Nitrilo-tri-benzaldehyd^[131] (**98**) (0.50 g, 1.5 mmol), Benzil (**112a**) (0.95 g, 4.5 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus einem Gemisch aus Butanol und Dimethylformamid (6:1) umkristallisiert. Ausbeute 0.85 g (63%) gelbes Pulver. Schmp. 242-244 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3057 \text{ cm}^{-1}$, 1951, 1604, 1539, 1504, 1488, 1450, 1406, 1388, 1321, 1292, 1184, 1157, 1118, 1072, 1026, 1001, 972, 915, 837, 766, 738, 696, 674, 604, 553, 525, 504, 410. – ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 7.20\text{-}7.58$ (m, 30 H, phenyl, 6H NCCH), 8.08 (d, ³J = 8.1 Hz, 6 H, NCCHCH), 12.62 (s, 3 H, NH). – ¹³C NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 123.8, 125.3, 126.4, 126.5, 127.0, 127.6, 127.9, 128.1, 128.3, 128.5, 131.1, 135.2, 137.0, 145.3, 146.5$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 374 \text{ nm} (75340), 311 (41870)$. – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03050$ in CHCl₃, Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 375 \text{ nm}$) = 18 %. – MS (70 eV); m/z (%): 899 (100) [M⁺], 450 (16) [M⁺⁺]. – C₆₃H₄₅N₇×H₂O (918.1): ber. C 82.42, H 5.16, N 10.68; gef. C 82.30, H 5.11, N 10.66.

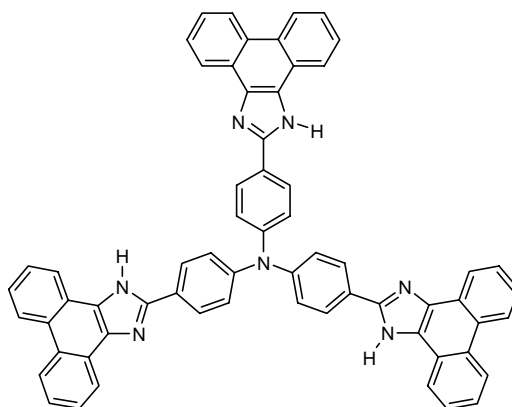
76. Tri-(4-(4,5-di-*p*-methoxyphenylimidazol-2-yl)-phenyl)-amin (124b)

Verbindung 124b: 4,4',4''-Nitrilo-tri-benzaldehyd^[131] (**98**) (0.50 g, 1.5 mmol), 4,4'-Dimethoxybenzil (**112b**) (1.22 g, 4.50 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus einem Gemisch aus Butanol und Dimethylformamid (9:1) umkristallisiert. Ausbeute 1.06 g (66%) gelbes Pulver. Schmp. 230-232 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3039 \text{ cm}^{-1}$, 3000, 2936, 2835, 2045, 1892, 1614, 1587, 1576, 1519, 1498, 1465, 1442, 1404, 1320, 1293, 1249, 1178, 1107, 1074, 1032, 973, 834, 802, 792, 745, 691, 636, 623, 611, 592, 531, 408. – ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 3.79$ (s, 9 H, OCH₃), 3.84 (s, 9 H, OCH₃), 6.92 (d, ³J = 9.0 Hz, 6 H, H₃COCCH), 7.05 (d, ³J = 8.7 Hz, 6 H, H₃COCCH), 7.22 (d, ³J = 9.00 Hz, 6 H, NCCH), 7.45 (d, ³J = 8.4 Hz, 6 H, H₃COCCHCH), 7.51 (d, ³J = 8.7 Hz, 6 H, H₃COCCHCH), 8.07 (d, ³J = 8.7 Hz, 6 H, NCCHCH). – ¹³C NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 54.9, 55.1, 113.5, 114.0, 123.7, 125.4, 126.3, 126.8, 128.0, 129.5, 136.2, 144.6, 146.3, 157.8, 158.6$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 377 \text{ nm} (78950), 304 (48360)$. – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02488$ in CHCl₃, Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 375 \text{ nm}$) = 8 %. – MS (70 eV); m/z (%): 1122 (10) [M⁺ + 42], 1108 (45) [M⁺ + 28], 1094 (98) [M⁺ + 14], 1080 (100) [M⁺], 1066 (70) [M⁺ – 14], 1051 (34) [M⁺ – CH₂O], 1038 (8) [M⁺ – 42], 554 (10) [M⁺⁺ + 14], 547 (21) [M⁺⁺ + 7], 540 (25) [M⁺⁺], 533 (15) [M⁺⁺ – 7], 526 (6) [M⁺⁺ – 14]. – C₆₉H₅₇N₇O₆·xH₂O (1098.3): ber. C 75.46, H 5.41, N 8.93; gef. C 75.65, H 5.31, N 8.96.

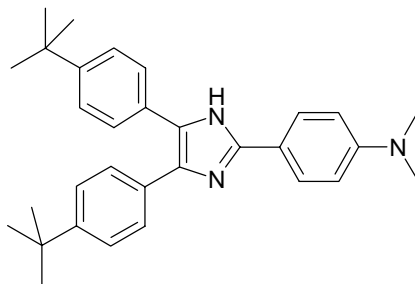
77. Tri-(4-(4,5-di-*p*-*tert*-butylphenylimidazol-2-yl)-phenyl)-amin (124c)

Verbindung 124c: 4,4',4''-Nitrilo-tri-benzaldehyd^[131] (**98**) (0.33 g, 1.0 mmol), 4,4'-Di-*tert*-butylbenzil (**112c**) (1.06 g, 3.06 mmol) und Ammoniumacetat (5.40 g, 70.1 mmol) wurden in 45 ml Eisessig 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Ethylacetat 2:1, mit 4 ml Triethylamin in 600 ml, 2. Fraktion) gereinigt und aus Butanol umkristallisiert. Ausbeute 0.61 g (49%) gelbes Pulver. Schmp. 278-280 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3034 \text{ cm}^{-1}$, 2963, 2904, 2868, 1910, 1608, 1522, 1496, 1478, 1442, 1394, 1363, 1320, 1290, 1269, 1200, 1110, 1016, 975, 922, 838, 728, 612, 559. – ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 1.28$ (s, 27 H, C(CH₃)₃), 1.33 (s, 27 H, C(CH₃)₃), 7.18 (d, ³J = 8.7 Hz, 6 H, NCCH), 7.33 (d, ³J = 8.40 Hz, 6 H, *t*-butylphenyl), 7.47 (s, 12 H, *t*-butylphenyl), 7.54 (d, ³J = 8.7 Hz, 6 H, *t*-butylphenyl), 8.04 (d, ³J = 8.7 Hz, 6 H, NCCH). – ¹³C NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 31.0$, 34.1, 34.3, 123.8, 124.8, 125.3, 126.4, 127.5, 128.0, 128.4, 132.4, 136.5, 144.9, 146.4, 150.1. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 376 \text{ nm} (87080)$, 307 (52980). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03204$ in CHCl₃, Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 375 \text{ nm}$) = 13 %. – MS (70 eV); m/z (%): 1236 (100) [M⁺], 1221 (7) [M⁺ – CH₃], 618 (13) [M⁺⁺], 603 (7) [M⁺⁺ – CH₃]. – C₈₇H₉₃N₇·xH₂O (1254.8): ber. C 83.28, H 7.63, N 7.81; gef. C 83.48, H 7.60, N 7.80.

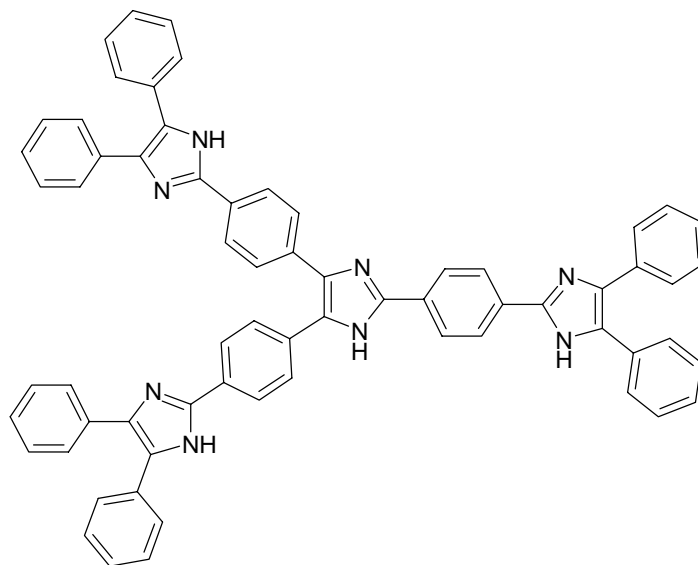
78. Tri-(4-(phenanthro[9,10]imidazol-2-yl)-phenyl)-amin (124d)



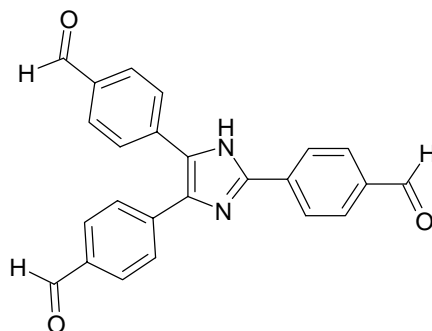
Verbindung 124d: 4,4',4''-Nitrilo-tri-benzaldehyd^[131] (**98**) (0.50 g, 1.5 mmol), 9,10-Phenanthrenchinon (**112d**) (0.94 g, 4.5 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert (Nutsche) und mit Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus einem Gemisch aus Butanol und Dimethylformamid (6:1) umkristallisiert. Ausbeute 0.23 g (17%) gelbes Pulver. Schmp. 317-318 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$, 1615, 1603, 1525, 1478, 1455, 1432, 1384, 1356, 1322, 1293, 1236, 1186, 1164, 1128, 1063, 1038, 1016, 964, 837, 755, 737, 724, 692, 672, 629, 614, 554, 533, 432. – ¹H NMR (600 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 7.44$ (d, ³J = 8.4 Hz, 6 H, NCCH), 7.66 (dt, 6 H, phenanthren), 7.74 (t, ³J = 7.2 Hz, 3 H, phenanthren), 7.78 (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, phenanthren), 8.36 (d, ³J = 8.4 Hz, 6 H, NCCHCH), 8.57 (d, ³J = 7.8 Hz, 3 H, phenanthren), 8.62 (d, ³J = 7.8 Hz, 3 H, phenanthren), 8.86 (d, ³J = 9.0 Hz, 3 H, phenanthren), 8.90 (d, ³J = 9.0 Hz, 3 H, phenanthren) 13.45 (s, 3 H, NH). – ¹³C NMR (600 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 121.9$, 122.3, 123.6, 124.0, 124.1, 125.0, 125.2, 125.4, 126.9, 126.9, 127.0, 127.4, 127.5, 127.6, 137.0, 147.2, 148.9. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 388 \text{ nm}$ (94960), 320 (36280). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ nm}$. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.02876$ in CHCl₃, Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger.}} = 385 \text{ nm}$) = 48 %. – MS (70 eV); m/z (%): 893 (100) [M⁺], 447 (33) [M⁺⁺]. – C₆₃H₃₉N₇·xH₂O (912.1): ber. C 82.96, H 4.53, N 10.75; gef. C 82.59, H 4.49, N 10.59.

79. 2-(*p*-Dimethylaminophenyl)-4,5-di-(*p*-*tert*-butylphenyl)-imidazol (125c)

Verbindung 125c: 4-Dimethylaminobenzaldehyd (0.15 g, 1.0 mmol), 4,4'-Di-*tert*-butylbenzil (**112c**) (0.32 g, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (1.80 g, 23.4 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 0.21 g (47%) beige Nadeln. Schmp. 254 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3032 cm^{-1} , 2962, 2903, 2868, 2806, 1908, 1616, 1551, 1522, 1503, 1461, 1443, 1416, 1393, 1362, 1268, 1228, 1201, 1168, 1110, 1064, 1017, 974, 960, 946, 837, 822, 768, 738, 699, 646, 611, 572, 560. – ^1H NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.30 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.96 (s, 6 H, NCH_3), 6.79 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCCH}$), 7.38 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 4 H, phenylen), 7.47 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4 H, phenylen), 7.89 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCCHCH}$). – ^{13}C NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 31.0, 34.2, 111.8, 117.9, 125.0, 126.2, 127.2, 145.9, 149.2, 150.2. – UV (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 326 nm (37690). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 423 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03787$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100$ %, $\lambda_{\text{anger.}} = 365$ nm) = 2 %. – MS (70 eV); m/z (%): 451 (100) [M^+], 436 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]. – $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{N}_3$ (451.7): ber. C 82.44, H 8.26, N 9.30; gef. C 82.68, H 8.20, N 9.37.

80. 2,4,5-Tri-[4,4',4''-phenyl-(tris-(4,5-diphenylimidazol-2-yl))]-imidazol (126)

Verbindung 126: 2,4,5-Tri-(4-formylphenyl)-imidazol **128** (0.061 g, 0.17 mmol), Benzil (**112a**) (0.17 g, 0.81 mmol) und Ammoniumacetat (2.30 g, 29.8 mmol) wurden in 15 ml Eisessig 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 150 ml kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser neutral gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: Chloroform/Essigsäureethylester 5:1, 3. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.06 g (37%) gelbes Pulver Schmp. >350 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056 \text{ cm}^{-1}$, 2927, 1603, 1487, 1449, 1248, 1198, 1157, 1121, 1072, 1025, 1001, 972, 914, 846, 765, 718, 696, 673, 603, 564. – $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.22\text{--}7.61$ (m, 30 H, phenyl), 7.69 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, phenylen), 7.74 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2 H, phenylen), 8.07 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, phenylen), 8.18 (d, $^3J = 8.7 \text{ Hz}$, 2 H, phenylen), 8.31 (s, 4 H, phenylen), 12.22 (s, 1 H, NH), 12.33 (s, 2 H, NH), 12.46 (s, 1 H, NH). – $^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 125.5, 125.7, 125.8, 127.0, 127.4, 127.5, 127.8, 128.2, 128.6, 128.8, 129.0, 130.0, 130.1, 131.4, 131.5, 135.5, 135.6, 137.8, 145.4, 145.5, 145.8, 146.0$. – UV (DMSO): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 369 \text{ nm}$ (75000). – Fluoreszenz (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ nm}$, 452 (sh). – Fluoreszenzquantenausbeute ($E = 0.03385$ in CHCl_3 , Referenz Perylen mit $\Phi = 100 \%$, $\lambda_{\text{anger}} = 370 \text{ nm}$) = 38 %. – MS (70 eV); m/z (%): 951 (100) $[\text{M}^+]$, 950 (10) $[\text{M}^+ - 1]$, 475 (18) $[\text{M}^{++}]$. – $\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{N}_8$ (951.2): ber. C 83.34, H 4.87, N 11.78; gef. C 83.09, H 5.16, N 11.72.

81. 2,4,5-Tri-(4-formylphenyl)-imidazol (128)

Verbindung 128: 2,4,5-Tribromimidazol (0.15 g, 0.50 mmol), Kaliumcarbonat (0.46 g, 3.3 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.09 g, 0.08 mmol) wurden in einem entgasten Gemisch aus 15 ml 1,2-Dimethoxyethan und 5 ml Wasser 15 min bei RT gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurde 4-Formylphenylboronsäure (0.250 g, 1.65 mmol) zugesetzt und es wurde 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert (Nutsche), mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.063 – 0.200, Fluka), Eluens: 1. Chloroform/Essigsäureethylester 2:1, 2. Fraktion) gereinigt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 0.05 g (26%) gelbes Pulver. Schmp. 275 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3249 cm^{-1} , 2841, 2748, 1693, 1603, 1567, 1496, 1443, 1418, 1395, 1306, 1290, 1212, 1172, 1116, 1072, 1013, 972, 958, 835, 746, 732, 720, 702, 693, 631, 605, 567, 543, 505. – ^1H NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 7.77 (d, 3J = 7.8 Hz, 4 H, phenylen), 7.95 (d, 3J = 5.4 Hz, 4 H, phenylen), 8.08 (d, 3J = 10.2 Hz, 2 H, phenylen), 8.33 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, phenylen), 10.02 (s, 2 H, CHO), 10.06 (s, 1 H, CHO), 13.28 (s, 1 H, NH). – ^{13}C NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 126.1, 1282, 129.5, 130.3, 130.4, 130.6, 135.2, 135.3, 136.0, 136.3, 138.7, 140.8, 146.3, 192.9, 193.0. – UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 358 nm (26240), 255 (16990). – Fluoreszenz (DMSO): λ_{max} = 467 nm. – Fluoreszenzquantenausbeute (E = 0.02865 in CHCl_3 , Referenz Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetramethylester mit Φ = 100 %, $\lambda_{\text{anger.}}$ = 365 nm) = 48 %. – MS (70 eV); m/z (%): 380 (100) [M^+], 379 (30) [$\text{M}^+ - 1$]. – $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (380.4): ber. C 75.78, H 4.24, N 7.36; gef. C 75.38, H 4.27, 7.28.

Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Kristallstrukturanalyse von 70a

Kristallographische Daten: $C_{24}H_{28}N_4$, $M = 372.50$, monoklin, Raumgruppe $P21/c$, $a = 9.875(2) \text{ \AA}$, $b = 7.4646(12) \text{ \AA}$, $c = 13.826(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000(12)^\circ$, $\beta = 95.955(14)^\circ$, $\gamma = 90.000(14)^\circ$, $V = 1013.7(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1.220 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.073 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 400$.
 Datensammlung: ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer, ω - 2θ -Datensammlung, Scanbreite $(0.79 + 0.55 \tan \Theta)^\circ$, $\Theta_{\max} = 23.98^\circ$, $\Theta_{\min} = 2.96^\circ$, Kristallgröße $0.20 \times 0.43 \times 0.53 \text{ mm}$, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). 1664 gemessene Reflexe, 1588 unabhängige Reflexe, 1189 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$); Verfeinerte Parameter: 129/0. Strukturlösung: SHELXS-93. $RI = 0.0470$ und $wR2 = 0.1185$ für $2\sigma I$; $RI = 0.0698$ und $wR2 = 0.1595$ für alle Daten; max./min. Restelektronendichte $r = 0.207/-0.174 \text{ e/\AA}^3$.

Atomkoordinaten

	x	y	z	U(eq)
N(1)	-1744(2)	-544(3)	5255(1)	49(1)
N(2)	693(2)	43(3)	2964(1)	57(1)
C(1)	-191(2)	-116(3)	3634(2)	45(1)
C(2)	-1606(2)	-472(3)	3486(2)	47(1)
C(3)	-2398(3)	-586(4)	2562(2)	62(1)
C(4)	-3746(3)	-921(5)	2478(2)	70(1)
C(5)	-4431(3)	-1195(4)	3310(2)	65(1)
C(6)	-3742(2)	-1094(4)	4201(2)	58(1)
C(7)	-2320(2)	-697(3)	4333(2)	47(1)
C(8)	-413(2)	-119(3)	5381(2)	43(1)
C(9)	550(3)	-241(4)	1921(2)	51(1)
C(10)	1934(2)	-461(4)	1564(2)	50(1)
C(11)	1876(3)	-666(4)	475(2)	54(1)
C(12)	3250(3)	-1040(5)	130(2)	70(1)

Anisotropic displacement parameters

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	44(1)	56(1)	47(1)	2(1)	12(1)	0(1)
N(2)	48(1)	81(2)	43(1)	-3(1)	12(1)	-10(1)
C(1)	47(1)	46(1)	45(1)	3(1)	13(1)	2(1)
C(2)	47(1)	50(1)	46(1)	3(1)	9(1)	2(1)
C(3)	53(2)	83(2)	50(2)	6(1)	6(1)	1(1)
C(4)	53(2)	102(2)	55(2)	8(2)	0(1)	-1(2)
C(5)	42(1)	87(2)	66(2)	2(2)	3(1)	-4(1)
C(6)	44(1)	71(2)	61(2)	2(1)	14(1)	-3(1)
C(7)	45(1)	47(1)	50(2)	2(1)	12(1)	2(1)
C(8)	42(1)	43(1)	47(1)	2(1)	12(1)	3(1)
C(9)	54(2)	57(2)	44(1)	-2(1)	13(1)	-6(1)
C(10)	48(1)	56(2)	47(2)	1(1)	9(1)	-4(1)
C(11)	54(2)	62(2)	46(2)	-5(1)	12(1)	-7(1)
C(12)	64(2)	86(2)	64(2)	-5(2)	26(1)	-4(2)

Kristallstrukturanalyse von 70f

Kristallographische Daten: $C_{34}H_{32}Cl_6N_6 \times CHCl_3$, $M = 737.36$, monoklin, Raumgruppe $P21/c$, $a = 13.648(4) \text{ \AA}$, $b = 9.895(2) \text{ \AA}$, $c = 13.166(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00(0)^\circ$, $\beta = 103.02(2)^\circ$, $\gamma = 90.00(0)^\circ$, $V = 1732.3(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1.414 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.531 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 760$.
 Datensammlung: ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer, ω - 2θ -Datensammlung, Scanbreite $(2.15 + 0.75 \tan \Theta)^\circ$, $\Theta_{\max} = 18.81^\circ$, $\Theta_{\min} = 3.69^\circ$, Kristallgröße $0.53 \times 0.33 \times 0.13 \text{ mm}$, maximale Messzeit 60 s, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). 1428 gemessene Reflexe, 1342 unabhängige Reflexe, 723 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$); Verfeinerte Parameter: 211/6. Strukturlösung: SHELXS-93. $RI = 0.1020$ und $wR2 = 0.2213$ für $2\sigma I$; $RI = 0.1720$ und $wR2 = 0.2616$ für alle Daten; max./min. Restelektronendichte $r = 0.382/-0.277 \text{ e/\AA}^3$.

Atomkoordinaten

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3914(9)	497(10)	3989(8)	45(3)
N(2)	4703(7)	-726(10)	7094(9)	49(3)
N(3)	3139(9)	-37(12)	10660(9)	68(4)
C(1)	3198(11)	422(11)	4521(10)	37(3)
C(2)	2212(13)	712(14)	4029(10)	61(4)
C(3)	1408(10)	627(15)	4478(13)	65(4)
C(4)	1609(13)	199(16)	5522(14)	74(5)
C(5)	2532(12)	-111(14)	6065(10)	56(4)
C(6)	3354(9)	19(12)	5585(9)	35(3)
C(7)	4358(10)	-278(11)	6096(10)	35(3)
C(8)	5139(11)	-194(12)	5544(9)	43(4)
C(9)	4291(9)	-533(14)	7995(10)	37(3)
C(10)	3993(9)	705(14)	8268(10)	51(4)
C(11)	3598(10)	869(14)	9156(11)	56(4)
C(12)	3528(9)	-234(15)	9784(9)	38(3)
C(13)	3825(10)	-1468(15)	9477(11)	49(4)
C(14)	4189(9)	-1625(14)	8589(10)	44(4)
C(15)	2833(11)	1272(16)	10939(10)	77(5)
C(16)	3083(12)	-1141(15)	11336(10)	78(5)
Cl(1)	1162(5)	-2252(6)	7699(5)	172(3)
Cl(2)	669(6)	316(7)	8227(5)	194(3)
Cl(3)	102(7)	-1925(8)	9262(8)	264(5)
C(17)	995(10)	-1251(11)	8700(10)	126(7)

Anisotropic displacement parameters

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	43(8)	49(8)	48(8)	-11(6)	20(7)	-1(6)
N(2)	56(7)	65(8)	35(8)	0(7)	30(7)	-3(6)
N(3)	110(10)	61(9)	48(8)	19(8)	52(7)	13(8)
C(1)	52(12)	30(8)	30(11)	-3(7)	9(8)	12(7)

C(2)	72(12)	72(11)	44(9)	-2(8)	27(11)	13(9)
C(3)	41(10)	95(13)	60(12)	-1(9)	16(9)	8(9)
C(4)	70(14)	90(13)	64(13)	-14(10)	21(10)	-16(11)
C(5)	67(11)	71(11)	35(9)	-1(8)	23(10)	-5(9)
C(6)	43(10)	42(9)	19(9)	-1(7)	3(8)	3(7)
C(7)	61(11)	25(8)	22(9)	0(7)	14(8)	-1(7)
C(8)	58(10)	32(9)	47(8)	-4(8)	31(11)	-18(8)
C(9)	55(9)	18(9)	32(10)	-13(8)	-3(7)	-2(7)
C(10)	71(10)	39(11)	44(10)	18(8)	17(8)	-2(8)
C(11)	83(11)	47(10)	45(10)	0(9)	27(8)	14(8)
C(12)	43(8)	48(11)	24(8)	27(9)	8(6)	-10(8)
C(13)	67(10)	27(10)	55(11)	7(8)	17(8)	3(8)
C(14)	56(9)	41(11)	39(10)	-3(8)	16(8)	-2(7)
C(15)	106(13)	97(14)	44(10)	9(9)	50(9)	31(11)
C(16)	123(14)	77(12)	39(10)	-6(10)	29(9)	-10(10)
Cl(1)	197(7)	149(6)	191(7)	6(5)	86(5)	4(5)
Cl(2)	290(9)	124(5)	172(6)	18(5)	62(6)	21(6)
Cl(3)	306(11)	220(9)	344(12)	48(8)	239(10)	-1(8)
C(17)	63(12)	169(22)	145(18)	-7(17)	22(12)	9(13)

Kristallstrukturanalyse von 74e

Kristallographische Daten: $C_{24}H_{14}N_2S_2$, $M = 394.49$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 9.965(2) \text{ \AA}$, $b = 11.387(3) \text{ \AA}$, $c = 16.266(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00(0)^\circ$, $\beta = 90.00(0)^\circ$, $\gamma = 90.00(0)^\circ$, $V = 1845.7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.420 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.301 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 816$. Datensammlung: ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer, ω - 2θ -Datensammlung, Scanbreite $(0.81 + 0.55 \tan \theta)^\circ$, $\Theta_{\max} = 23.96^\circ$, $\Theta_{\min} = 2.50^\circ$, Kristallgröße $0.33 \times 0.27 \times 0.23 \text{ mm}$, maximale Messzeit 90 s , Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). 2750 gemessene Reflexe, 1375 unabhängige Reflexe, 984 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$); Verfeinerte Parameter: 127/0. Strukturlösung: SHELXS-93. $R1 = 0.0645$ und $wR2 = 0.1942$ für $2\sigma I$; $R1 = 0.0920$ und $wR2 = 0.2242$ für alle Daten; max./min. Restelektronendichte $r = 0.469/-0.374 \text{ e/\AA}^3$.

Atomkoordinaten

	x	y	z	U(eq)
S(1)	-1754(2)	-2968(1)	4202(1)	69(1)
N(1)	196(3)	-940(3)	4094(2)	40(1)
C(1)	-335(4)	-450(4)	4777(2)	36(1)
C(2)	-1609(4)	-839(4)	5040(2)	36(1)
C(3)	-2140(4)	-353(4)	5762(2)	36(1)
C(4)	-3359(4)	-725(4)	6135(3)	46(1)
C(5)	-3838(4)	-181(5)	6815(3)	54(1)
C(6)	-3125(5)	756(5)	7188(3)	53(1)
C(7)	-1940(5)	1112(4)	6878(3)	49(1)
C(8)	-1390(4)	558(4)	6166(3)	38(1)
C(9)	-2382(4)	-1675(4)	4550(2)	41(1)
C(10)	-3771(4)	-1516(4)	4273(2)	36(1)
C(11)	-4148(5)	-2525(6)	3818(3)	65(2)
C(12)	-3182(6)	-3349(5)	3741(3)	62(2)

Anisotropic displacement parameters

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	64(1)	50(1)	95(1)	-12(1)	-5(1)	-2(1)
N(1)	34(2)	43(2)	43(2)	0(2)	-1(2)	-1(2)
C(1)	33(2)	39(2)	35(2)	0(2)	0(2)	1(2)
C(2)	29(2)	36(2)	44(2)	8(2)	-3(2)	1(2)
C(3)	30(2)	37(2)	42(2)	6(2)	-3(2)	3(2)
C(4)	36(2)	53(3)	48(3)	8(2)	0(2)	-4(2)
C(5)	37(2)	71(3)	53(3)	0(3)	7(2)	0(2)
C(6)	54(3)	60(3)	46(3)	0(2)	9(2)	11(2)
C(7)	53(3)	49(3)	45(3)	-3(2)	2(2)	-2(2)
C(8)	35(2)	40(2)	40(2)	1(2)	-1(2)	3(2)
C(9)	39(2)	38(2)	46(2)	-2(2)	-1(2)	-7(2)
C(10)	32(2)	40(2)	36(2)	0(2)	-3(2)	-12(2)
C(11)	57(3)	80(4)	58(3)	23(3)	-16(2)	-32(3)
C(12)	81(4)	44(3)	62(3)	-2(2)	1(3)	-30(3)

Kristallstrukturanalyse von 76

Kristallographische Daten: $C_{28}H_{18}N_2O \times C_2H_6OS$, $M = 476.57$, monoklin, Raumgruppe $P21/n$, $a = 11.721(4) \text{ \AA}$, $b = 11.514(3) \text{ \AA}$, $c = 18.574(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00(0)^\circ$, $\beta = 105.03(3)^\circ$, $\gamma = 90.00(0)^\circ$, $V = 2420.9(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.308 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.165 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1000$.
 Datensammlung: ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer, ω - 2Θ -Datensammlung, Scanbreite $(2.01 + 0.76 \tan \Theta)^\circ$, $\Theta_{\max} = 23.97^\circ$, $\Theta_{\min} = 3.42^\circ$, Kristallgröße $0.53 \times 0.33 \times 0.23 \text{ mm}$, maximale Messzeit 90 s, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). 3980 gemessene Reflexe, 3777 unabhängige Reflexe, 2271 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$); Verfeinerte Parameter: 318/0. Strukturlösung: SHELXS-93. $RI = 0.0755$ und $wR2 = 0.1350$ für $2\sigma I$; $RI = 0.1338$ und $wR2 = 0.1566$ für alle Daten; max./min. Restelektronendichte $r = 0.336/-0.317 \text{ e/\AA}^3$.

Atomkoordinaten

	x	y	z	U(eq)
N(1)	-1163(3)	1988(3)	3731(2)	40(1)
N(2)	-4251(3)	1172(3)	3449(2)	41(1)
O(1)	-4298(3)	3470(3)	3766(2)	53(1)
C(1)	-3353(4)	3034(4)	3738(2)	39(1)
C(2)	-2283(4)	3707(4)	3837(2)	41(1)
C(3)	-2286(4)	4910(4)	3956(3)	58(1)
C(4)	-1293(5)	5557(5)	4038(3)	73(2)
C(5)	-246(5)	5010(4)	4015(3)	69(2)
C(6)	-194(4)	3843(4)	3915(3)	58(1)
C(7)	-1218(4)	3167(4)	3827(2)	40(1)
C(8)	-2142(3)	1287(4)	3602(2)	32(1)
C(9)	-2068(3)	104(4)	3485(2)	34(1)
C(10)	-3116(4)	-553(4)	3329(2)	38(1)
C(11)	-3150(4)	-1761(4)	3183(3)	48(1)
C(12)	-4197(4)	-2361(4)	3041(3)	59(1)
C(13)	-5241(4)	-1778(4)	3043(3)	57(1)

C(14)	-5252(4)	-631(4)	3167(3)	54(1)
C(15)	-4195(4)	28(4)	3318(2)	41(1)
C(16)	-3264(3)	1787(4)	3584(2)	37(1)
C(17)	-919(3)	-506(3)	3566(2)	35(1)
C(18)	-367(4)	-1038(4)	4229(2)	41(1)
C(19)	635(4)	-1716(4)	4292(2)	43(1)
C(20)	1077(3)	-1909(4)	3669(2)	35(1)
C(21)	524(3)	-1360(4)	3013(2)	41(1)
C(22)	-452(4)	-665(4)	2958(2)	41(1)
C(23)	2065(3)	-2737(4)	3719(2)	39(1)
C(24)	2047(4)	-3480(4)	3132(3)	46(1)
C(25)	2940(4)	-4289(4)	3184(3)	56(1)
C(26)	3853(4)	-4359(4)	3810(3)	57(1)
C(27)	3875(4)	-3632(5)	4396(3)	58(1)
C(28)	2990(4)	-2816(4)	4351(3)	49(1)
S(1)	2440(1)	1267(1)	3936(1)	63(1)
O(2)	1315(3)	1479(3)	4133(2)	79(1)
C(29)	3051(5)	2627(6)	3873(4)	104(2)
C(30)	3440(6)	790(7)	4753(4)	124(3)

Anisotropic displacement parameters

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	30(2)	37(2)	57(2)	-1(2)	19(2)	3(2)
N(2)	27(2)	41(2)	55(2)	1(2)	13(2)	2(2)
O(1)	40(2)	50(2)	71(2)	-4(2)	21(2)	16(2)
C(1)	36(2)	41(3)	41(3)	0(2)	11(2)	9(2)
C(2)	41(3)	33(2)	50(3)	0(2)	14(2)	4(2)
C(3)	51(3)	42(3)	76(4)	-1(3)	11(3)	4(3)
C(4)	71(4)	38(3)	105(5)	-1(3)	15(3)	0(3)
C(5)	59(3)	43(3)	102(5)	1(3)	17(3)	-15(3)
C(6)	47(3)	47(3)	87(4)	-3(3)	28(3)	-5(3)
C(7)	38(3)	36(3)	46(3)	2(2)	10(2)	2(2)

C(8)	30(2)	34(2)	33(2)	-2(2)	11(2)	3(2)
C(9)	29(2)	36(2)	39(2)	0(2)	14(2)	5(2)
C(10)	35(2)	38(3)	43(3)	2(2)	15(2)	2(2)
C(11)	44(3)	36(3)	66(3)	-1(2)	17(2)	4(2)
C(12)	63(3)	36(3)	78(4)	-6(3)	20(3)	-9(3)
C(13)	40(3)	48(3)	81(4)	4(3)	14(3)	-9(2)
C(14)	35(3)	49(3)	76(4)	6(3)	12(2)	0(2)
C(15)	35(2)	38(3)	52(3)	7(2)	16(2)	-1(2)
C(16)	31(2)	38(3)	44(3)	6(2)	14(2)	6(2)
C(17)	29(2)	32(2)	46(3)	1(2)	14(2)	3(2)
C(18)	42(2)	41(3)	45(3)	-1(2)	22(2)	9(2)
C(19)	40(2)	48(3)	40(3)	5(2)	11(2)	8(2)
C(20)	30(2)	33(2)	43(3)	1(2)	15(2)	2(2)
C(21)	41(2)	45(3)	45(3)	-2(2)	23(2)	4(2)
C(22)	38(2)	44(3)	41(3)	6(2)	13(2)	11(2)
C(23)	34(2)	34(3)	53(3)	5(2)	22(2)	7(2)
C(24)	36(2)	43(3)	61(3)	-5(2)	19(2)	4(2)
C(25)	51(3)	46(3)	74(4)	-14(3)	23(3)	8(2)
C(26)	45(3)	44(3)	90(4)	8(3)	30(3)	17(2)
C(27)	42(3)	69(4)	62(3)	8(3)	12(2)	19(3)
C(28)	44(3)	54(3)	51(3)	4(2)	14(2)	12(2)
S(1)	44(1)	75(1)	75(1)	1(1)	22(1)	4(1)
O(2)	40(2)	77(3)	130(3)	8(2)	39(2)	2(2)
C(29)	66(4)	97(5)	155(7)	26(5)	42(4)	-16(4)
C(30)	85(5)	176(8)	108(6)	50(6)	22(4)	48(5)

Kristallstrukturanalyse von 79

Kristallographische Daten: $C_{32}H_{18}N_2$, $M = 430.48$, monoklin, Raumgruppe $P21/n$, $a = 4.5431(8) \text{ \AA}$, $b = 22.938(7) \text{ \AA}$, $c = 10.865(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00(0)^\circ$, $\beta = 101.01(2)^\circ$, $\gamma = 90.00(0)^\circ$, $V = 1111.4(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 1.286 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.075 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 448$. Datensammlung: ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer, ω - 2θ -Datensammlung, Scanbreite $(0.95 + 0.62 \tan \theta)^\circ$, $\theta_{\max} = 23.98^\circ$, $\theta_{\min} = 2.61^\circ$, Kristallgröße $0.47 \times 0.37 \times 0.13 \text{ mm}$, maximale Messzeit

90 s, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). 1981 gemessene Reflexe, 1743 unabhängige Reflexe, 1052 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma I$); Verfeinerte Parameter: 155/0. Strukturlösung: SHELXS-93. $R I = 0.0736$ und $wR2 = 0.1838$ für $2\sigma I$; $R I = 0.1210$ und $wR2 = 0.2020$ für alle Daten; max./min. Restelektronendichte $r = 0.164/-0.178 \text{ e/\AA}^3$.

Atomkoordinaten

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2373(9)	9352(2)	-45(4)	64(1)
C(1)	-120(11)	9677(2)	1561(5)	62(1)
C(2)	590(10)	9749(2)	359(5)	59(1)
C(3)	2998(10)	9426(2)	-1189(5)	62(1)
C(4)	4900(11)	9009(2)	-1616(6)	73(2)
C(5)	5524(13)	9041(2)	-2769(7)	83(2)
C(6)	4360(13)	9501(2)	-3598(6)	87(2)
C(7)	2646(12)	9921(2)	-3216(6)	78(2)
C(8)	1889(11)	9900(2)	-2003(5)	63(1)
C(9)	987(11)	9181(2)	2300(5)	65(1)
C(10)	1887(11)	8763(2)	2895(5)	66(1)
C(11)	3051(10)	8243(2)	3532(4)	56(1)
C(12)	2550(15)	8095(3)	4699(6)	96(2)
C(13)	3701(16)	7574(3)	5251(6)	103(2)
C(14)	5236(14)	7203(2)	4661(6)	86(2)
C(15)	5689(17)	7346(3)	3529(7)	111(3)
C(16)	4635(14)	7853(3)	2962(6)	92(2)

Anisotropic displacement parameters

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	57(2)	39(2)	87(3)	4(2)	-7(2)	-4(2)
C(1)	61(3)	36(2)	77(3)	9(2)	-15(3)	-8(2)
C(2)	55(3)	31(2)	80(3)	4(2)	-13(2)	-3(2)
C(3)	50(3)	37(2)	91(4)	5(2)	-6(3)	-9(2)

C(4)	60(3)	47(3)	104(4)	5(3)	0(3)	-2(2)
C(5)	68(4)	55(3)	125(5)	5(3)	18(4)	-1(3)
C(6)	85(4)	64(3)	114(5)	7(3)	27(4)	-5(3)
C(7)	80(4)	55(3)	96(5)	10(3)	6(3)	-10(3)
C(8)	57(3)	40(2)	83(4)	3(2)	-8(3)	-9(2)
C(9)	67(3)	43(2)	77(3)	9(2)	-4(3)	-4(2)
C(10)	70(3)	46(3)	76(3)	4(2)	0(3)	-1(2)
C(11)	64(3)	41(2)	59(3)	5(2)	-1(2)	1(2)
C(12)	124(5)	82(4)	85(4)	19(3)	31(4)	34(4)
C(13)	121(6)	104(5)	89(5)	47(4)	30(4)	14(4)
C(14)	92(4)	57(3)	97(5)	13(3)	-12(4)	2(3)
C(15)	145(6)	91(5)	90(5)	0(4)	7(5)	61(4)
C(16)	114(5)	89(4)	75(4)	21(3)	23(4)	42(4)

E Literaturverzeichnis

- [1] a) C. Kollmar, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7987-7994. b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392-398. c) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201-220.
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinrich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118-119.
- [3] D. S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1 und 2*, Academic Press, New York, **1987**.
- [4] M. Sadrai, G. R. Bird, *Opt. Commun.* **1984**, *51*, 62-64.
- [5] BASF AG (K. H. Etzbach, F. Graser, D. Dorn, W. Ditter), DE-A-3148206 (05.12.1981), [*Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 149640k].
- [6] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A11, VCH, Weinheim **1991**, 286.
- [7] Dr. Nath, persönliche Mitteilung.
- [8] D. Wöhler, D. Meisser, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129-138.
- [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] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718.
- [11] J. S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, *Nature* **1997**, *388*, 131-132.
- [12] F. S. Johnson, *J. Meteorol.* **1955**, *2*, 431.
- [13] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A11, VCH, Weinheim **1991**, 288.
- [14] Hoechst AG (Th. Papenfuhs), DE-OS 2423546 (15.05.1974), [*Chem. Abstr.* **1974**, *84*, 61199c]
- [15] P. Möckli, *Dyes Pigm.* **1980**, *1*, 3-15.
- [16] Hoechst AG (E. Spietschka, J. Landler) DE 2134518 (25.01.1973), [*Chem. Abstr.* **1973**, *78*, 125836]

- [17] Bayer (H. Harnisch), DE 2309612 (29.08.1974), [*Chem. Abstr.* **1974**, 82, 45052].
- [18] a) S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230. b) H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641-4645.
- [19] A. D. Ainley, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1508-1520.
- [20] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron Suppl. 2* **1963**, 19, 315-335.
- [21] G. Haucke, G. Graneß, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 116-117. G. Haucke, G. Graneß, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 67-68.
- [22] a) du Pont de Nemours & Co., (W.S. Struve), US 2821529 (28.01.1958), [*Chem. Abstr.*, **1958**, 52, 10215]. b) du Pont de Nemours & Co., (W.S. Struve), US 2821530 (28.01.1958), [*Chem. Abstr.*, **1958**, 52, 10216]. c) du Pont de Nemours & Co., (W.S. Struve), US 2821541 (28.01.1958), [*Chem. Abstr.*, **1958**, 52, 10215]. d) du Pont de Nemours & Co., (W.S. Struve), US 2830990 (15.04.1958), [*Chem. Abstr.*, **1958**, 52, 14707]. e) du Pont de Nemours & Co., (W.S. Struve), US 2844485 (22.07.1958), [*Chem. Abstr.*, **1959**, 53, 1777].
- [23] a) du Pont de Nemours & Co., (R. Aldridge, E. E. Jaffe, H. Matrick), US 3334102 (01.08.1967), [*Chem. Abstr.*, **1967**, 67, 109632s]. b) E. E. Jaffe, H. Matrick, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 4004-4010.
- [24] a) Eastman Kodak Co., (M. S. Bloom, M. T. Regan), DE 2821739 (23.11. 1978), [*Chem. Abstr.*, **1978**, 90, 213202]. b) Eastman Kodak Co., (V. P. D. Vander), DE 813144180 (06.11. 1981), [*Chem. Abstr.*, **1984**, 102, 14796].
- [25] Eastman Kodak Co., (S. A. VanSlyke, C. W. Tang), EP 120673 (21.03. 1984), [*Chem. Abstr.*, **1984**, 102, 14796].
- [26] C. K. Kim, C. A. Maggiulli, *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, 16 (8), 1651-1653.
- [27] E. E. Jaffe, H. Matrick, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 4004-4010.
- [28] a) D. S. Kemp, B. R. Bowen, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29(40), 5077-5082. b) D. S. Kemp, B. R. Bowen, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4650-4657.
- [29] G. Lechner, *Dissertation*, Universität München **1984**.

- [30] a) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (M.. Kaneko, Y. Suda), JP 11184162 (22.12.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 131, 122933]. b) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (M.. Kaneko, Y. Suda), JP 11184161 (22.12.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 131, 122932]. c) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (M.. Kaneko, Y. Suda), JP 11184160 (22.12.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 131, 122931]. d) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (M.. Kaneko, Y. Suda), JP 11184159 (22.12.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 131, 122930]. e) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (M.. Kaneko, Y. Suda), JP 11184158 (22.12.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 131, 122929]. f) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (M.. Kaneko, Y. Suda), JP 11184157 (22.12.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 131, 122928]. g) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (Y. Suda, A. Sato), JP 11130972 (01.09.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 353635]. h) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (M. Nakatsuka, N. Kitamoto), JP 11121174 (09.10.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 359185]. i) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (M. Nakatsuka, N. Kitamoto), JP 11097179 (24.09.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 289057]. j) Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Japan, (Y. Suda, A. Sato), JP 11080576 (01.09.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 283361].
- [31] a) Mitsui Chemicals Inc. Japan, (M. Nakatsuka, N. Kitamoto), JP 11054278 (07.08.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 215704]. b) Mitsui Chemicals Inc. Japan, (M. Nakatsuka, N. Kitamoto), JP 10189246 (31.10.1996), [*Chem. Abstr.*, **1998**, 129, 181866]. d) Mitsui Chemicals Inc. Japan, (M. Nakatsuka, N. Kitamoto), JP 11121174 (09.10.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 359185]. c) Mitsui Chemicals Inc. Japan, (M. Nakatsuka, N. Kitamoto), JP 11097179 (24.09.1997), [*Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 289057].
- [32] A. Vilsmeier, A. Haack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, 60, 119-122.
- [33] J. Bergmann, L. Renström, B. Sjöberg, *Tetrahedron* **1980**, 36, 2505-2511.
- [34] a) F. Kröhnke, E. Börner, *Chem. Ber.* **1936**, 69, 2006-2016. b) F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **1953**, 65, 605-628.
- [35] a) M. Sommelet, *Compt. Rend.* **1913**, 157, 852-854. b) S. J. Angyal, *Org. Reactions* **1954**, 8, 197-217.
- [36] N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 81, 4113-4114.
- [37] E. F. Pratt, M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1366-1369.
- [38] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S: Hirzel Verlag Stuttgart, **1991**, 335.

- [39] U. Keller, K. Müllen, S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 490-493.
- [40] P.-H. Liu, H. Tian, C.-P. Chang, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *137*, 99-104.
- [41] J. Kalinowski, W. Stomper, P. DiMarco, V. Fattori, *Chem. Phys.* **1994**, *182*, 341-352.
- [42] W. Rettig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 398-401.
- [43] a) D. W. Knight in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, 481-520. b) M. Sainsburg, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3327. c) P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357-379. d) R. A. Abramowitch, D. H. R. Barton, J. P. Finet, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3039-3071. e) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006-1019. G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977-990.
- [44] a) P. E. Fanta, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 613-632. b) P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 9-21. c) M. Goshayev, O. S. Otroshchenko, A. S. Sadykov, *Russ. Chem. Rev.* **1972**, *41*, 1046-1071.
- [45] a) M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, *Org. Synth.* **1978**, *58*, 127-133. b) M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669-679. c) K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347-3354. d) M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158-163.
- [46] a) J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 434-442. b) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519. J. K. Stille, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508-523.
- [47] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.
- [48] D. S. Matteson, *The Chemistry of Metal-Carbon Bond*, Vol.4, John Wiley, New York, **1987**, 307-409.
- [49] a) N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972-980. b) Y. Hoshino, N. Miyaura, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3008-3010. c) T. Ishiyama, H. Kizaki, N. Miyaura, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7595. d) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [50] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612.
- [51] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459. A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348-1350.

- [52] J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215-7216.
- [53] S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7240-7241.
- [54] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217-7218.
- [55] a) J. P. Wolf, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*(16), 2570-2573. J. P. Wolf, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413-2416. b) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*(24), 3586-3587. A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2411-2413.
- [56] J. Falke, M. Regnitz, *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Aufl., Stuttgart, **1989**, S. 1119.
- [57] G. Destriau, *J. Chim. Phys.* **1936**, *33*, 587.
- [58] N. Holonyak Jr., S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82-83.
- [59] M. G. Craford and F. M. Steranka, *Light-Emitting Diodes in Encyclopedia of Applied Physics*, Vol 8, G. L. Trigg, VCH, Weinheim, **1994**, 485.
- [60] a) M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043. b) W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229-231.
- [61] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [62] a) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799-801. b) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. Appl. Phys. Lett.* **1988**, *27*, L269-L271.
- [63] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [64] H. Hong, D. Davidov, Y. Avny, H. Chayet, E. Z. Faraggi, R. Neumann, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 846-849.
- [65] M. Baumgarten, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 1-103.
- [66] P. W. M. Bloom, M. J. M. Dejong, J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3308-3310.
- [67] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793-2795.

- [68] J. Kido, C. Ontaki, K. Hongawa, K. Oknyama, K. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L917-L920.
- [69] R. Fink, Y. Heischkel, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, C. Jonda, M. Hüppauff, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3620-3625.
- [70] a) M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 895-905. b) C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 1.
- [71] J. Bettenhausen, M. Greczmiel, M. Jandke, P. Strohrriegl, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 223-228.
- [72] a) M. Thelakkat, R. Fink, F. Haubner, H. W. Schmidt, *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 157. b) M. Thelakkat, C. Schmitz, C. Hohle, P. Strohrriegl, H. W. Schmidt, U. Hofmann, S. Schlöter, D. Haarer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1693-1698.
- [73] K. H. Weinfurtner, F. Weissörtl, G. Harmgarth, J. Salbeck, *Proc. SPIE Int. Opt. Eng.* **1998**, *3476*, 40-48.
- [74] a) J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 209-215. b) N. Johansson, J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissörtel, P. Bröms, A. Andersson, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1136-1141.
- [75] M. Strukelje, F. Papadimitrakopoulos, T. M. Miller, L. J. Rothberg, *Science* **1995**, *61*, 2793-2795.
- [76] a) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2177-2181. b) Y. Kunugi, I. Tabakovic, A. Canadesi, L. L. Miller, *Synth. Met.* **1997**, *89*, 227-229.
- [77] E. Z. Faraggi, H. Chayet, G. Cohen, R. Neumann, Y. Avny, D. Davidov, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 742-745.
- [78] a) I. Sokolik, Z. Yang, F. E. Karasz, D. C. Morton, *J. Appl. Phys.* **1993**, *9*, 798-802. b) Z. Yang, I. Sokolik, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1993**, *26*, 118-1190. c) Z. Yang, F. E. Karasz, H. J. Geise, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6570-6575.
- [79] a) M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Nature* **1994**, *372*, 444-446. b) M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, T. Hjertberg, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 488-490.
- [80] a) W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer* **1996**, *37*, 5017-5047. b) H. S. O. Chan, S. C. Ng, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1167-1231.

- [181] a) R. E. Gill, A. Meetsma, G. Hadziionannou, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 212-214. b) T. Goodson III, W. Li, A. Gharaavi, L. Yu, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 639-643. c) M. Halim, J. N. G. Pillow, I. D. W. Samual, P. L. Burn, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 371-374.
- [182] V. Gebhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. Meier, H. W. Schmidt, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 119-123.
- [183] a) H. Neureiter, W. Gebauer, C. Väterlein, M. Sokolowski, P. Bäuerle, E. Umbach, *Synth. Met.* **1994**, *67*, 173-176. b) C. Väterlein, H. Neureiter, W. Gebauer, B. Ziegler, M. Sokolowski, P. Bäuerle, E. Umbach, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 3003-3013. c) C. Väterlein, *Thesis*, Universität Würzburg, **1996**. d) U. Mitschke, *Thesis*, Universität Ulm, **1999**. e) P. Bäuerle, U. Mitschke, E. Mena-Osteritz, M. Sokolowski, D. Müller, M. Groß, K. Meerholz, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, *3476*, 32-39.
- [184] a) S. Tasch, C. Brandstätter, F. Meghdadi, G. Leising, G. Froyer, L. Athouel, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 33-36. b) G. Leising, S. Tasch, F. Meghdadi, L. Athouel, G. Froyer, U. Scherf, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 185-189.
- [185] G. Leising, E. J. W. List, S. Tasch, C. Brandstätter, W. Graupner, P. Markart, F. Meghdadi, G. Kranzelbinder, A. Niko, R. Resel, E. Zojer, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen, R. Smith, D. Gin, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, *3476*, 76-87.
- [186] V. Cleave, G. Yahioğlu, P. Le Barny, R. H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285-288.
- [187] M. Strukelj, R. H. Jordan, A. Dodabalapur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1213-1214.
- [188] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [189] J. Kido, Y. Iizumi, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2721-2723.
- [190] a) H. Vestweber, W. Rieß, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 181-185. b) M. Arai, K. Nakaya, O. Onitsuka, T. Inoue, M. Codama, M. Tanaka, H. Tanabe, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 21-25.
- [191] A. Shoustikov, Y. You, P. E. Burrows, M. F. Thompson, S. R. Forrest, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 217-221.
- [192] H. Murata, C. D. Meritate, H. Mattoussi, Z. H. Kafafi, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, *3476*, 88-95.
- [193] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507.

- [⁹⁴] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-839; J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-847. b) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67. c) D. H. Evans, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 313-319. d) D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, *J. Am. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 290-293.
- [⁹⁵] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. Roberts, *Electrochemistry for chemist*, New York Wiley, **1995**, 203.
- [⁹⁶] M. Gross, Dissertation, *Universität München* **2000**, 61.
- [⁹⁷] M. S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Groß, K. Meerholz, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 224-228.
- [⁹⁸] R. Anet, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1449-1454.
- [⁹⁹] M. Wenzel, F. Lehmann, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Monatshefte für Chemie* **1999**, *130*, 1373-1382.
- [¹⁰⁰] B. Virnekäs, *Dissertation*, Universität München **1993**.
- [¹⁰¹] M. Poppe, *Dissertation*, Universität München **1998**.
- [¹⁰²] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528-1532.
- [¹⁰³] S. O. Lawesson, B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223-228.
- [¹⁰⁴] E. P. Gracheva, Z. S. Volkova, V. I. Gunar, E. A. Arutyunyan, S. I. Zav'yalov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Trans.)* **1970**, 364-367.
- [¹⁰⁵] E. König, W. Freigang, G. Lobmayer, A. Zscharn, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 321-334.
- [¹⁰⁶] K. Polborn, G. Lechner, H. -U. Wagner, R. Gompper, C. Schmidt und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1393-1396.
- [¹⁰⁷] H. Langhals, *Spectrochim. Acta Part A* **2000**, *56*, 2207-2210.
- [¹⁰⁸] L. B-Å. Johansson, L. Persson, H. Langhals, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4909-4911.
- [¹⁰⁹] E. Wenkert, J. M. Hanna Jr., M. H. Leftin, E. L. Michelotti, K. T. Potts, D. Usifer, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1125-1126.

- [110] R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509-3510. R. Stürmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3307-3308.
- [111] M. W. Logue, K. Teng, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2549-2553.
- [112] Hoechst, (K. Schilling, E. Dietz), DE 1 188229 (28.02.1960) [*Chem. Abstr.* **1961**, *61*, 25911].
- [113] H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. Unold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 143-145. H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. Unold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 201-203.
- [114] D. Davidson, M. Weiss, M. Jelling, *J. Org. Chem.* **1938**, *2*, 319-327.
- [115] G. Drefahl, H. Herma, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 486-492.
- [116] a) C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3373-3377. b) J. L. Cooper, H. H. Wasserman, *Chem. Com.* **1969**, *5*, 200-201.
- [117] D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 496-504. D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 459-467.
- [118] F. Adams, *Dissertation*, Universität München, **1989**.
- [119] R. Gompper, E. Kujath, H. U. Wagner, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 559-560. R. Gompper, E. Kujath, H. U. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 543-544.
- [120] G. Patai, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, J. Wiley & Sons, Interscience Publication London, **1975**, 385.
- [121] A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 351-354.
- [122] a) M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelman, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 21-45. b) O. Freundel, *Dissertation*, Universität München, **1996**.
- [123] W. Thür, *Diplomarbeit*, Universität München, **1996**.
- [124] L. A. Cescon, G. R. Coraor, R. Dessauer, E. F. Silversmith, E. J. Urban, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2262-2267.
- [125] a) S. N. Balasubrahmanya, A. S. Radhakrishna, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1977**, 1388-1390. b) D. Lloyd, K. S. Tucker, D. R. Marshall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1981**, 726-735.

- [126] Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 2783-2792.
- [127] Y. Sakaino, T. Takizawa, Y. Inouye, H. Kakisawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1986**, *10*, 1623-1629.
- [128] W. Ried, F.-J. Königstein, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2532-2542.
- [129] C. Meier, *Dissertation*, Universität München, **1997**.
- [130] E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orlić, M. Czugler, I. Csöreg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1988**, 1251-1257.
- [131] B. Wagner, *Dissertation*, Universität München, **1994**.
- [132] P. Schneiders, J. Heinze, H. Baumgärtel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2415-2417.
- [133] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart; New York, **1991**.
- [134] I. Lantos, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1641-1642.
- [135] H. Schubert, G. Jaenecke, H. Taubert, *J. Prakt. Chem.* **1962**, *15*, 86-104.
- [136] O. Neunhoffer, B. Krieg, *Z. Naturforschung Biol.* **1966**, *21*, 536-539.
- [137] W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969-986. W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971-988.
- [138] N. J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy, P. Lechtken, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 597-612.
- [139] W. Rettig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 398-406.
- [140] N. Mataga, H. Yao, T. Okada, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3383-3386.
- [141] D. J. Williams (Hrsg.), *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser. **1983**, 233
- [142] Y. S. Abu-Mostafa, D. Psaltis, *Sci. Amer.* **1987**, *256/3*, 66-74.
- [143] S. Stadler, *Dissertation*, Universität München, **1996**.
- [144] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637-651. D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690-704.

- [145] J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 99-111.
- [146] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664-2668.
- [147] S. R. Marder, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, E. Yang, L.-T. Cheng, *Nonlinear Optics* **1995**, *9*, 213-221.
- [148] a) J. L. Ouder, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446-457. b) L.-T. Cheng, W. Tam, G. R. Meredith, G. L. J. A. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643-10652.
- [149] X. R. Bu, H. Li, D. Van Derveer, E. A. Mintz, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7331-7334.
- [150] M. Joffre, D. Yaron, R. J. Silbey, J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5607-5615.
- [151] G. Cross, *Nature* **1995**, *374*, 307-308.
- [152] I. Ledoux, J. Zyss, J. S. Siegel, J. Brienne, J. -M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 440-444.
- [153] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1494-1498. J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng* **2000**, *39*, 1436-1439.
- [154] C. Labert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, *121*, 577-587.
- [155] a) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848-1906. b) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007-1022. b) H. Möhwald, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1988**, *100*, 750-756. H. Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1988**, *27*, 728-734. c) H. Fuchs, H. Ohst, W. Prass, *Adv. Mater.* **1990**, *3*, 10-16.
- [156] a) J. B. Stamatoff, A. Buckley, G. Calundann, E. W. Choe, R. DeMartino, G. Khanarian, T. Leslie, G. Nelson, D. Stuetz, C. C. Teng, H. N. Yoon, *Proc. SPIE* **1986**, *682*, 85. b) A. Buckley, J. Riggs, J. Stamatoff in *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics* (Hrsg.: J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- [157] a) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666-2682. b) C. B. Bethea, *Appl. Opt.* **1975**, *14*, 1447.
- [158] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980-2983.
- [159] P. D. Maker, R. W. Terhune, N. Nisenhoff, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 21-22.

-
- [160] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798-3813.
- [161] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 195-206. W. Liptay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 177-188.
- [162] E. Schmäzlin, *Dissertation*, Universität München, **2000**.
- [163] V. G. Kirilieheva, A.N. Egorochkin, V. A. Kuznetsov, S.E. Skobeleva, I. G. Kosolapova, S. B. Tanaseichuk, A. I. Belozevov, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.)* **1979**, *49*, 1583-1591.
- [164] E. H. White, M. J. C. Harding, *Photochem. Photobiol.* **1965**, *4*, 1129-1155.
- [165] S. Brandl, *Dissertation*, Universität München, **1994**.
- [166] W. Rettig, M. Zander, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 335-431.
- [167] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1984**.

Lebenslauf

Name: Wilma Thür
Geburtsdatum: 17.10.1968
Geburtsort: Wien
Eltern: Prof. Dr. Gerhard Thür
Univ. Doz. Dipl. Ing. Dr. Phil. Hilke Thür; geb. Raske

Schulausbildung: 1974-1978 Grundschule in Wien
1978-1982 Schyren Gymnasium in Pfaffenhofen a. d. Ilm
1982-1983 High School in Princeton / NJ / USA
1983-1988 Wilhelmsgymnasium München
06/1988 Abitur

Studium: 10/1988-02/1989 Studium der Alten Geschichte an der Ludwig-Maximilians-Universität München
02/1989-09/1989 Studium der Agrarwissenschaft an der Universität für Bodenkultur Wien
10/1989-02/1993 Studium der Biochemie und Chemie an der Universität Wien
04/1993 Vordiplom in Chemie
04/1993-09/1993 Studium der Chemie an der Universität Freiburg i. Br.
10/1993-09/1996 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
02/1996 Diplomhauptprüfung
04/1996-09/1996 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. R. Gompper
10/1996-03/1999 Promotion unter Anleitung von Prof. R. Gompper
seit 04/1999 Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. H. Langhals

Berufspraxis: seit 10/1996 Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für organische Chemie der Ludwigs-Maximilian-Universität München