

Inauguraldissertation zur Erlangung
des
Doktorgrades

Fakultät für Chemie und Pharmazie
Ludwig-Maximilians-Universität München



**Optische Eigenschaften von
Multichromophoren mit orientierten
Perylenbisimiden**

Maximilian Rauscher

aus

Augsburg

München

2006

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

Augsburg, 27. November 2006

Dissertation eingereicht am 27. November 2006

1. Gutachter Prof. Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am 20. Dezember 2006

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juli 2004 bis November 2006 unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Meinem verehrten Doktorvater möchte ich für die Themenstellung, die sehr gute und andauernde Betreuung in fachlichen Fragen, sowie auch die zugekommene Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen danken.

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

Ich möchte auch allen Mitarbeitern des Departments Chemie meinen Dank aussprechen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hier sind insbesondere Frau Getraud Käser und Herr Robert Eicher (mikroanalytisches Labor), Michael Gayer (Chemikalienausgabe), Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler (Kernresonanzspektroskopie), sowie die Herren Doktoren Gerd Fischer und Werner Spahl und zudem die Damen Brigitte Breitenstein und Dagmar Ewald (Massenspektrometrie) von zentraler Bedeutung gewesen.

Für die Messungen von UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren möchte ich mich auch bei Frau Birgit Bischoff bedanken.

Lobend erwähnen möchte ich auch meine drei Forschungspraktikanten Stefan Sedlmaier, Sebastian Barfusser und Thomas Becherer, die mir durch ihre motivierte Mitarbeit sehr geholfen haben.

Meinen Arbeitskollegen danke ich für das kollegiale und freundliche Betriebsklima. Dies gilt vor allem für meinen Laborkollegen Oswald Krotz, ohne den ein geregeltes Laborleben nicht möglich gewesen wäre. Jörn Büttner und Andreas Obermeier danke ich zudem für die nötige Auflockerung des Laboralltags. Armin Pfreitner, Thomas Becherer und Jan Klitschke seien besonders für die Korrekturarbeiten und das gesellschaftliche Leben in- und auch außerhalb der Universität gedankt.

Bedanken möchte ich mich auch sehr bei Frau Simone Lindner und besonders bei ihren Eltern Patricia und Peter, die mich stets in großem Maße unterstützten und förderten.

Großer Dank gilt auch meinen Eltern Edeltraud und Helmut Rauscher und meiner Freundin Heidemarie Zank für die geduldige Unterstützung und ihr Verständnis bis zum Abschluss dieser Arbeit.

| | | |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| A. | ALLGEMEINER TEIL | 1 |
| A.1 | Einleitung..... | 2 |
| 1 | <i>Farben und Farbstoffe.....</i> | 2 |
| 2 | <i>Cyclophan-Strukturen in der organischen Chemie</i> | 3 |
| 3 | <i>Metathese als neues Werkzeug bei der Farbstoffsynthese.....</i> | 4 |
| 4 | <i>Veränderungen am Perylenchromophor</i> | 5 |
| A.2 | Problemstellung | 6 |
| B. | THEORETISCHER TEIL | 7 |
| B.1 | Synthese und Untersuchung von Vorstufen und kleineren Bausteinen..... | 8 |
| 1 | <i>Lösliche, unsymmetrisch-substituierte Farbstoffe mit halogenierten, aromatischen Resten.....</i> | 8 |
| 2 | <i>Synthese olefinisch substituierter Perylenbisimide</i> | 11 |
| 3 | <i>Einfach kernsubstituierte Farbstoffe mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz.....</i> | 29 |
| 4 | <i>Kurzwellige Verschiebung der Absorption durch Erweiterung des Aromatischen Systems.....</i> | 42 |
| 5 | <i>Langwellige Verschiebung der Absorption durch Modifikation der Dicarboximid-Funktionen.....</i> | 60 |
| 6 | <i>Darstellung von Siebenring-Dicarboximid-Strukturen</i> | 68 |
| B.2 | Gezielte Orientierungen von Übergangsmomenten in multichromophoren Farbstoffsystemen..... | 76 |
| 1 | <i>Optische Effekte durch unterschiedlich Orientierungen in kristallinen Farbstoffen ...</i> | 76 |
| 2 | <i>Metathese als Werkzeug zum Aufbau homobichromophorer Farbstoffsysteme</i> | 81 |
| 3 | <i>Aufbau und Untersuchungen von „kartesischen Farbstoffen“</i> | 101 |
| C. | ZUSAMMENFASSUNG..... | 107 |
| D. | EXPERIMENTELLER TEIL | 111 |
| D.1 | Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken..... | 112 |
| 1 | <i>Allgemeine Hinweise</i> | 112 |
| 2 | <i>Trennverfahren</i> | 112 |

| | | |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3 | <i>NMR-Spektroskopie</i> | 113 |
| 4 | <i>Optische Spektroskopie</i> | 114 |
| 5 | <i>Größenausschlußchromatographie</i> | 114 |
| 6 | <i>Infrarotspektroskopie</i> | 114 |
| 7 | <i>Massenspektrometrie</i> | 115 |
| 8 | <i>Elementaranalytik</i> | 116 |
| 9 | <i>Schmelzpunktbestimmung</i> | 116 |
| 10 | <i>Röntgen-Kristallstrukturanalyse</i> | 116 |
| 11 | <i>Differentielle Thermoanalyse (Differential Scanning Calometry)</i> | 116 |
| 12 | <i>Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel</i> | 116 |
| D.2 | Synthese Vorschriften und Analytik | 118 |
| 1 | <i>Allgemeine Arbeitsvorschriften</i> | 118 |
| 2 | <i>Synthese von halogenierten, aryl-substituierten Perylenfarbstoffen</i> | 122 |
| 3 | <i>Synthese von aliphatischen Vorstufen</i> | 130 |
| 4 | <i>Grignard-Reaktionen mit Formiaten als Elektrophile Reagenzien</i> | 147 |
| 5 | <i>Synthese von Farbstoffvorstufen</i> | 152 |
| 6 | <i>Synthese von Olefinsubstituierten Perylenfarbstoffen</i> | 173 |
| 7 | <i>Synthese von kernsubstituierten Perylenfarbstoffen</i> | 204 |
| 8 | <i>Synthese von N'-Substituierten Benzoperlylenfarbstoffen</i> | 209 |
| 9 | <i>Synthese von niedermolekularen, fünfgliedrigen Ringstrukturen</i> | 219 |
| 10 | <i>Synthese von Coronen-Derivaten</i> | 221 |
| 11 | <i>Synthese von siebengliedrigen Ringstrukturen</i> | 225 |
| 12 | <i>Metathese zu offenkettigen Homobichromophoren</i> | 233 |
| 13 | <i>Domino-Metathese zu Peryleno- und Naphthaleno-Cyclophanen</i> | 240 |
| 14 | <i>Synthesen von Naphthalinmono- und bisimiden</i> | 249 |
| 15 | <i>Synthese von „kartesisch-orientierten“ Chromophoren</i> | 253 |
| E. | ANHANG | 259 |
| E.1 | Ergänzende Kristallographische Daten | 260 |
| 1 | <i>2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon 23d</i> | 260 |
| 2 | <i>2-Allyl-9-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon 43</i> | 264 |
| 3 | <i>2-Phenylisindol-1,3-dion 67</i> | 269 |
| 4 | <i>2-Phenyl-d₅-isindol-1,3-dion 68</i> | 272 |

Inhalt

| | | |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5 | <i>Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetraisobutylester 69</i> | 275 |
| 6 | <i>6-(2,5-Di-tert-butyl-phenyl)dibenzo[c,e]azepin-5,7-dion 75a</i> | 279 |
| 7 | <i>6-(1-Butylpentyl)dibenzo[c,e]azepin-5,7-dion 75b</i> | 283 |
| 8 | <i>2,7-Diallylbenzo[lmn][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon 93</i> | 287 |
| E.2 | Gauss-Analyse der UV/Vis-Spektren von 99a, 100a und 1a in Chloroform..... | 292 |
| E.3 | Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen..... | 293 |
| E.4 | Verwendete Abkürzungen und Einheiten..... | 294 |
| E.5 | Verwendete Feinchemikalien | 297 |
| E.6 | Abbildungsverzeichnis | 300 |
| E.7 | Tabellenverzeichnis | 306 |
| F. | LITERATUR | 309 |

*Chef ist nicht der, der etwas tut,
sondern der das Verlangen weckt, etwas zu tun.*

Edgar Pisani (1918)*

A. ALLGEMEINER TEIL

A.1 Einleitung

1 Farben und Farbstoffe

Farben beeinflussen die Menschheit und deren Entwicklung bereits seit Jahrtausenden. Schon frühzeitig wurden farbige Materialien zum Zeichen des Ausdrucks verwendet. Ein Zeugnis der ältesten Anwendung von Farb-Pigmenten wurde im Dezember 1994 nahe der am Fluss Ardèche gelegenen Kleinstadt Vallon-pont-d'Arc in Südfrankreich gefunden. Die seitdem berühmte Chauvet-Höhle enthält mehr als 300 Wandbilder mit über 400 Tierdarstellungen, die mittels Radiokarbonmethode auf ein Alter von 30.000 bis 33.000 Jahren datiert wurden.¹ Weitere Belege der Anwendung von Pigmenten finden sich in Altamira, Catal Hüyük,¹ Ägypten, Griechenland oder Rom.²

Die Farbe von Textilien spielte ebenfalls lange eine entscheidende Rolle; so wurden beispielsweise farbige Kleidungsstücke im Mittelalter zur sozialen Gliederung der Bevölkerungsschichten eingesetzt. Leuchtende und tiefe Farbtöne waren damals exklusiv der höfischen Gesellschaft vorbehalten, während die Unfreien und Hörigen ihre Kleidung nur grau, braun oder überhaupt nicht färben durften. Die sog. „Gebrochenen“ Farbtöne waren zu diesen Zeiten ein deutliches Zeichen der niederen Herkunft.³ Darauf aufbauend entwickelten sich im Laufe der Zeit die Amtstrachten und Uniformen als Zeichen der gesellschaftlichen Stellung oder der politischen Zugehörigkeit. Farbige Kleidung wurde auch zur Ausgrenzung gesellschaftlicher Randgruppen verwendet. Ein Beschluss des Kölner Rates aus dem Jahre 1389 verpflichtete beispielsweise Dirnen zum Tragen von roten Schleiern oder roten Kopftüchern.^{4,5} Auch Andersgläubige und Ketzer sollten nach dem vierten Laterankonzil von 1215 durch farbliche Kennzeichnung von der gläubigen, christlichen Bevölkerung deutlich unterscheidbar sein. Heute spielt die Farbe der Kleidung zwar nach wie vor eine wichtige Rolle, wird aber eher nicht mehr zur Kennzeichnung einer Gruppenzugehörigkeit verwendet. Farben werden aber mittlerweile gezielt auch in vielen anderen Bereichen, wie beispielsweise bei der Gestaltung von Webseiten, eingesetzt, um dort als tragendes Element das subjektive Empfinden der Menschen aktiv zu beeinflussen.⁶

Die Basis der Farbigkeit von Materie sind stets Farbstoffe bzw. Chromophore. Diese werden generell in die löslichen Farbmittel, z. B. Textilfarben oder Tinten, und die unlöslichen Pigmente unterteilt.^{7,8} Während die einfachen Farbstoffe und deren Chemie jedoch inzwischen gut untersucht sind und industriell breit genutzt werden, gewinnen die sog. „Funktionellen Farbstoffe“ immer mehr an Bedeutung.⁹ In den letzten 15 Jahren erfuhren diese Verbindungen

¹ Türkei, ca. 6000 v. Chr.

einen rasanten Entwicklungsprozess. Einzelne Chromophore wurden dabei ausgehend von gut bekannten Basisstrukturen selektiv in ihren Eigenschaften modifiziert und damit auf spezielle Anwendungen zugeschnitten. Jedoch können die Eigenschaften der Chromophore so bei weitem noch nicht ausgereizt werden. Die Anwendungsbreite wird erst durch eine Kombination und damit die Wechselwirkung von mehreren Chromophoren erheblich ausgedehnt. Auch in der Natur sind solche Strukturprinzipien bekannt. So zeigen das Photosynthesezentrum^{10,11,12} und auch die Blütenfarbstoffe eindrucksvoll, wie besondere Eigenschaften durch diese Wechselwirkungen entstehen können. Aufgrund dieser Erkenntnisse stehen die Entwicklung geeigneter Bausteine und der gezielte Aufbau von wechselwirkenden Multichromophoren im Fokus vieler aktueller Forschungsarbeiten.

2 Cyclophan-Strukturen in der organischen Chemie

Eine Möglichkeit zur Konstruktion von wechselwirkenden Systemen bietet sich in einer möglichst parallelen Anordnung zweier Chromophore. Man erreicht solche Strukturelemente durch die Fixierung von einzelnen Aromaten in einem geschlossenen Ring. Schon seit mehr als 50 Jahren werden nicht nur aufgrund der untypischen Strukturmerkmale intensive Forschungen auf dem Gebiet der Cyclophanchemie betrieben. Bereits 1954 beschrieb Donald J. Cram „The spectral consequences bringing two benzene rings face-to-face“.¹³ Auch bei diesen kleinen Cyclophan-Strukturen wurden starke Wechselwirkungen zwischen den beiden π -Systemen während der optischen Anregung festgestellt (siehe Abbildung 1). Diese kamen umso stärker zum Tragen, je näher die beiden Ringe räumlich miteinander verbunden und je paralleler die Ebenen der Aromaten zueinander orientiert waren.

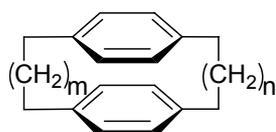


Abbildung 1: Allgemeine Struktur von [m.n]Paracyclophanen

Die Veränderung der Eigenschaften kann mittels Photoelektronenspektroskopie, ESR und Cyclovoltametrie bestimmt werden. Die effizientesten Methoden zur Bestimmung der gegenseitigen Beeinflussung sind jedoch nach wie vor die Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie. Trotz dieser theoretisch hoch entwickelten und präparativ gut zugänglichen Spektroskopietechniken konnte aber bislang keine umfassende Theorie für die Interpretation der elektronischen Anregungsspektren von Cyclophanen entwickelt werden. Die gut interpretierbaren Absorptions-

banden von langwellig absorbierenden Farbstoffen mit isolierten elektronischen Übergängen könnten somit wichtige Beiträge zur Aufklärung von vielen ungeklärten Phänomenen liefern.

3 Metathese als neues Werkzeug bei der Farbstoffsynthese

Die Entdeckung eines der mächtigsten Werkzeuge in der modernen Organischen Chemie liegt bereits mehr als 50 Jahre zurück. Der Knüpfung von C-C-Bindung kommt bei der Syntheseplanung eine große Bedeutung zu. Die Metathese bietet hier durch den „Positionswechsel“ zweier Fragmente ein ausgesprochen breites Anwendungspotential. Dieser Reaktionstyp wurde zum ersten Mal in den fünfziger und sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts beobachtet und wurde für Polymerisationsprozesse industriell eingesetzt.^{14,15} In weiteren Arbeiten wurde diese noch ungeklärte Reaktion wiederholt aufgegriffen und untersucht.¹⁶ Aber erst 1972 wurde von Nissim Calderon in einer Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse der Begriff der Metathese^{II} als *Wechselseitigen Fragmentaustausch* eingeführt.¹⁷ Der Mechanismus dieser Austauschreaktion wurde aber erst 1972 von Dr. Yves Chauvin aufgeklärt.¹⁸ Der nach ihm benannte Mechanismus wird heute allgemein als richtig anerkannt.

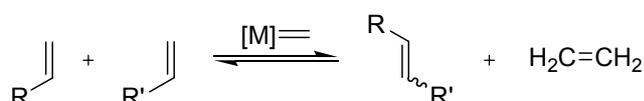


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Chauvin-Metathese-Mechanismus

Der Chauvin-Mechanismus war schließlich Anlass für eine intensive Suche nach stabilen Übergangsmetall-Carben-Komplexen. Mittlerweile ist eine Vielzahl dieser Metathese-(Prä)katalysatoren bekannt und teilweise kommerziell erhältlich. Diese sind zum einen hoch tolerabel gegenüber vieler funktioneller Gruppen, weisen aber zum anderen trotzdem eine hinreichend hohe Reaktivität und Stabilität auf. Zwei der bekanntesten und kommerziell erhältlichen Vertreter sind der Katalysator von Schrock und der Grubbs-Katalysator der 1. Generation.

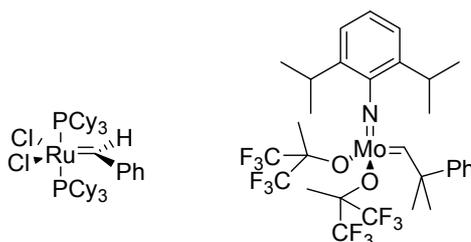


Abbildung 3: Kommerziell erhältliche Katalysatoren von Grubbs (li.) und Schrock (re.)

^{II} Griech. Aus *Meta* (≡ Austausch) und *Thesis* (≡ Stellung)

Die Olefin-Metathese wird in der modernen Forschung und der industriellen Produktion aufgrund ihrer Vielfältigkeit und ihrer einfachen Reaktionsführung für die Synthese von verschiedensten Verbindungen aus unterschiedlichen Verbindungsklassen eingesetzt. Jedoch wurde dieses flexible Hilfsmittel bisher noch nicht zur Modifikation von Farbstoffen oder für den Aufbau von Multichromophoren Systemen benutzt. Die mittlerweile hochpräzise und nahezu „skalpellartige“^{III} Anwendbarkeit der Metathese könnte jedoch auch in diesem noch unerforschten Bereich völlig neue Strukturen ermöglichen oder auch bestehende Syntheserouten erheblich vereinfachen oder optimieren.

4 Veränderungen am Perylenchromophor

Die Perylen-bis(dicarboximide), folgend auch einfach Perylenfarbstoffe genannt, stellen sehr attraktive Ausgangsmaterialien und Bausteine zum Aufbau von größeren Strukturelementen dar. Dies liegt zum einen an der hohen chemischen Resistenz und zum anderen an der ausgezeichneten Photostabilität dieser Farbstoffklasse.

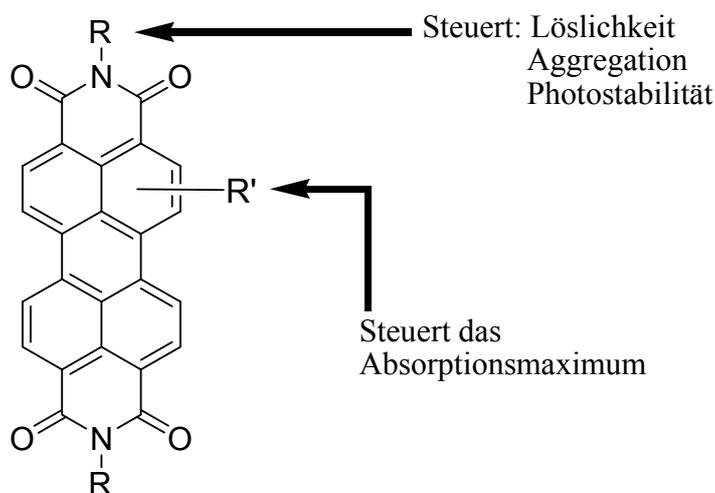


Abbildung 4: Perylen-bis(dicarboximide); an den Stickstoffatomen befinden sich sowohl im HOMO, als auch im LUMO Orbitalknoten.

Orbitalknoten an den Stickstoffatomen im HOMO und im LUMO führen dazu, dass unterschiedliche Substituenten an den Imid-Gruppen auf die Absorption des Farbstoffs keinen Einfluss ausüben. Analog Abbildung 4 kann eine Veränderung des Absorptionsmaximums, also des Farbtons, daher nur durch eine Substitution bzw. Veränderung des aromatischen Grundkörpers erreicht werden. Die herausragende Stabilität dieser Farbstoffe ist dabei für weitere Umsetzungen ausgesprochen unerquicklich. So sind die Perylenbisimide nicht nur

^{III} Alois Fürstner, Festvortrag zur Verleihung des Heinrich-Wieland-Preises, 03. November 2006.

beständig gegen geschmolzenes KOH oder konzentrierte Schwefelsäure bei 220 °C, auch in Gegenwart von Luftsauerstoff, sondern sie werden auch bei radikalischen Polymerisationsprozessen von den Reaktanden nicht angegriffen. Zudem zeigen diese Verbindungen eine vortreffliche thermische Stabilität bis zu Temperaturen von 550 °C.⁹ Der methodische Einbau von Substituenten an das aromatische Kernsystem stellt somit eine besondere Herausforderung dar. Aber gerade Farbstoffe mit einer kürzer- oder auch längerwellig verschobenen Absorption erwecken mehr und mehr das Interesse in der technischen Anwendung. Daher muss langfristig ein effizienter Zugang zu stabilen Farbstoffen mit definiert einstellbaren Absorptionsmaxima gefunden werden.

A.2 Problemstellung

Aufgrund der angesprochenen ungeklärten Probleme und Fragestellungen wurden für die vorliegende Arbeit folgende Ziele konzipiert:

- Synthese und Charakterisierung von Farbstoffen mit derivatisierbaren Imid-Substituenten. Es sollen dabei magnesierbare Perylenbisimide synthetisiert werden, die als Substrate für Grignard-Reaktionen verwendbar sind.
- Gezielte Substitution am Perylenkern zur definierten Kontrolle der Lichtabsorption von Perylenfarbstoffen. Dabei sollen bevorzugt Sauerstoff-Substituenten, aber auch andere funktionelle Gruppen in das aromatische System eingeführt und die Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten untersucht werden.
- Darstellung von löslichen, unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit einer terminalen Doppelbindung pro Molekül. Diese sollten im Anschluss mittels einer Olefinmetathese-Reaktion zu gekuppelten Homobichromophoren umgesetzt werden.
- Darstellung von löslichen, symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen mit je einer Doppelbindung pro Substituent. Diese sollen in einer zweifachen Metathesereaktion zu Perylenophanen cyclisiert und damit die Chromophore parallel zu einander orientiert werden.
- Aufbau von Farbstoffstrukturen mit orthogonal orientierten Übergangsmomenten. Als weiterer Extremfall in der räumlichen Geometrie von Chromophoren können wichtige Kenntnisse über die Tragweite von Excitonwechselwirkungen gewonnen werden.

B.THEORETISCHER TEIL

B.1 Synthese und Untersuchung von Vorstufen und kleineren Bausteinen

Der Aufbau von größeren chemischen Strukturen setzt die gezielte Synthese von funktionalisierten Vorstufen voraus. Zur Anwendung der organischen Metathese bzw. einer Kreuzkupplungsreaktion auf Perylenfarbstoffe müssen für die Durchführung im homogenen Medium lösliche Derivate mit geeigneten Substituenten, wie beispielsweise terminalen Doppelbindungen, synthetisiert werden. Anhand retrosynthetischer Überlegungen sind die Vorstufen der Perylen-Farbstoffsysteme meistens primäre Amine bzw. auch deren Hydrochloride, die nach einer allgemein anwendbaren Synthesevorschrift analog Abbildung 5 mit dem Bisanhydrid des Perylens zum Bis(dicarboximid) kondensiert werden.^{22,41}

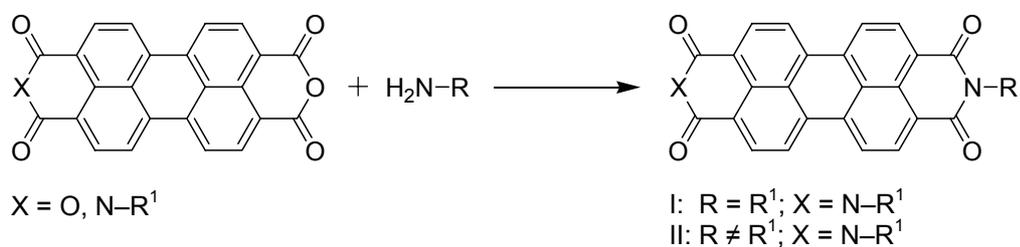


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Kondensation zu symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen (I) und unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen (II)

Alternativ zu den symmetrisch substituierten Derivaten (I) können auch unsymmetrisch substituierte Chromophore (II) synthetisiert werden.^{19,20} Weiter kann auch der Chromophor selbst an seinem aromatischen Kernsystem verändert werden. Neben den typischen Perylen-bisimid-Farbstoffen wurden daher im Rahmen dieser Arbeit Studien zur Veränderung des Grundchromophors durchgeführt und die Auswirkung auf das Absorptions- und Emissionsverhalten untersucht.

1 Lösliche, unsymmetrisch-substituierte Farbstoffe mit halogenierten, aromatischen Resten

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Paul Knochel sollten Farbstoffe synthetisiert werden, die zum einen für die Verwendung als Substrat in homogenen Synthesen in organischen Solventien gut löslich sein sollten, aber dabei gleichzeitig mit einem derivatisierbaren Substituenten ausgestattet sind. Zur Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen oder zur Umsetzung zu einer metallorganischen Spezies boten sich dafür halogenierte aromatische Reste an, die zur zusätzlichen Steigerung der Reaktivität mit elektronenziehenden Resten substituiert sein sollten. Zur Steigerung der Löslichkeit von

Perylenfarbstoffen reichte allerdings die symmetrische Substitution mit aromatischen Aminen, wie beispielsweise *p*-Bromanilin, nicht aus.²¹ Es wurde daher zusätzlich eine lange sekundäre Alkylkette (sog. „Schwalbenschwanz-Rest“) in das Molekül integriert.²² Die Synthese begann daher mit der partiellen Verseifung von 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **1a** als gut zugänglichem Ausgangsmaterial nach einer Standardvorschrift zu 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**. Anschließend wurden fünf verschiedene aromatische Amine mit **2** zu den Bisimiden **3a-e** in Imidazol kondensiert.

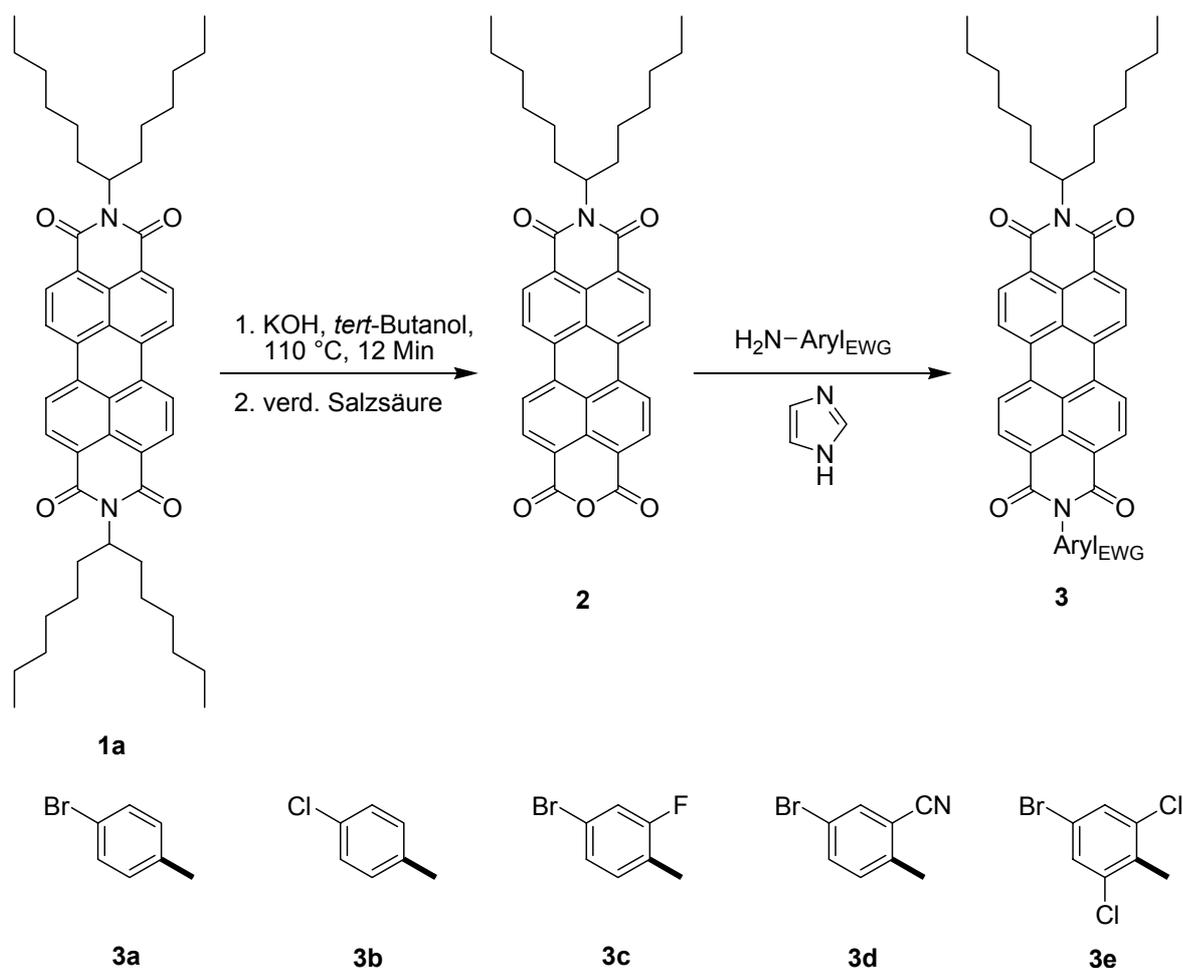


Abbildung 6: Synthese von Halogenaryl-substituierten Perylenbis(dicarboximiden)

Mit Ausnahme von **3e** verliefen die Synthesen glatt und in hohen Ausbeuten. **3e** konnte trotz der erheblichen sterischen Hinderung in direkter Nähe des nucleophilen Zentrums in einer Ausbeute von 14 Prozent erhalten werden. Die isolierten Farbstoffe zeigten alle eine hinreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie THF oder Diethylether, und trotz der eingebauten Schweratome die typischen optischen Spektren der Perylenbisimide in Chloroform. Es konnte weder in der Lage noch in der Schwingungsstruktur der Absorptions- und Emissionslinien Abweichungen zum Standardfarbstoff S-13 (**1a**) erkannt werden; weiterhin

zeigten die Verbindungen **3a-e** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 Prozent.²³ Die anschließende Derivatisierung zum Grignard-Reagenz sollte anschließend in der Arbeitsgruppe Knochel durchgeführt werden. Da die experimentellen Arbeiten allerdings noch nicht abgeschlossen wurden, steht die analytische Auswertung noch aus.

2 Synthese olefinisch substituierter Perylenbisimide

2.1 Synthese von verzweigten, ungesättigten Aminen

Zum Einsatz als Kreuzkupplungskomponente für die Olefin-Metathese (siehe Abschnitt B.2.2) wurden Farbstoffe benötigt, die an ihren aliphatischen Substituenten terminale Doppelbindungen tragen. Die bekannten Probleme der Perylenfarbstoffe, geringe Löslichkeit und hohe Aggregationstendenz, stellen aber ein Handicap für homogene Synthesen dar. Diese Probleme wurden durch eine starke Verzweigung der Alkylreste und durch den Einbau von Diisopropylresten in Analogie zu früheren Arbeiten gelöst.^{24,25}

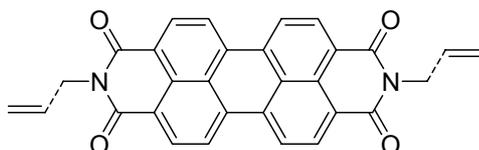


Abbildung 7: Allgemeines Schema von symmetrisch-substituierten, ungesättigten Perylenbisimiden

Für die Darstellung von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Perylen-Derivaten (Abbildung 7) wurden Amine mit dreifacher Verzweigung in β -Position hergestellt, wobei eine der Ketten eine terminale Olefingruppe tragen sollte. Dazu wurde als erste Synthesestufe eine Lösung von Lithiumdiisopropylamin in THF bei 0 °C durch Einwirkung von *n*-Butyllithium auf Diisopropylamin hergestellt und langsam ein ungesättigtes Säurenitril unter Eiskühlung zugetropft. Durch die Verwendung der starken, nicht nucleophilen Base LDA wurde analog zu früheren Arbeiten die acide α -CH₂-Gruppe der Säurenitrile zweifach deprotoniert und zur Alkylierung ein primäres oder ein sekundäres Iodalkyl zugefügt.²⁴

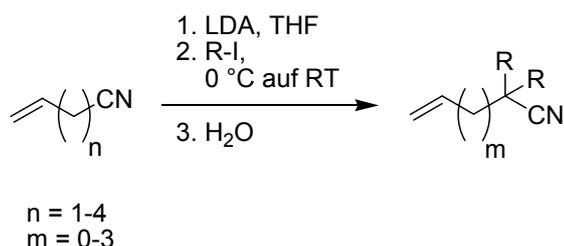


Abbildung 8: Zweifache Alkylierung der ungesättigten Säurenitrile in α -Position (R = *iso*-Propyl, Butyl, Hexyl, Octyl)

Die verzweigten Säurenitrile wurden nach wässriger Aufarbeitung und anschließender destillativer Reinigung in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (siehe Abbildung 9). Probleme während der Synthese ergaben sich lediglich bei der Umsetzung des kurzkettigen But-3-enitril bzw. Allylcyanids. Bereits beim Zutropfen des Nitrils zu der basischen LDA-Lösung zeigten sich eine sehr heftige Reaktion, eine intensive Orangefärbung der Reaktionslösung sowie

Nebenreaktionen des Ausgangsmaterials in nennenswertem Maße. 2-Butyl-2-vinyl-hexannitril (**4f**) wurde nach Aufarbeitung nur in einer kleinen Ausbeute von lediglich 23 Prozent erhalten. Daher wurde zur Vermeidung von Nebenprodukten als Variante der Reaktion das deutlich mildere Lithiumhexamethyldisilazan^{IV} als Base in Form einer 1 molaren Lösung verwendet. Obwohl die Reaktion weniger heftig abzulaufen schien, färbte sich das Reaktionsgemisch nach wenigen Minuten tief dunkel und führte zu einer ähnlichen Ausbeute wie bei der Durchführung mit LDA.²⁶

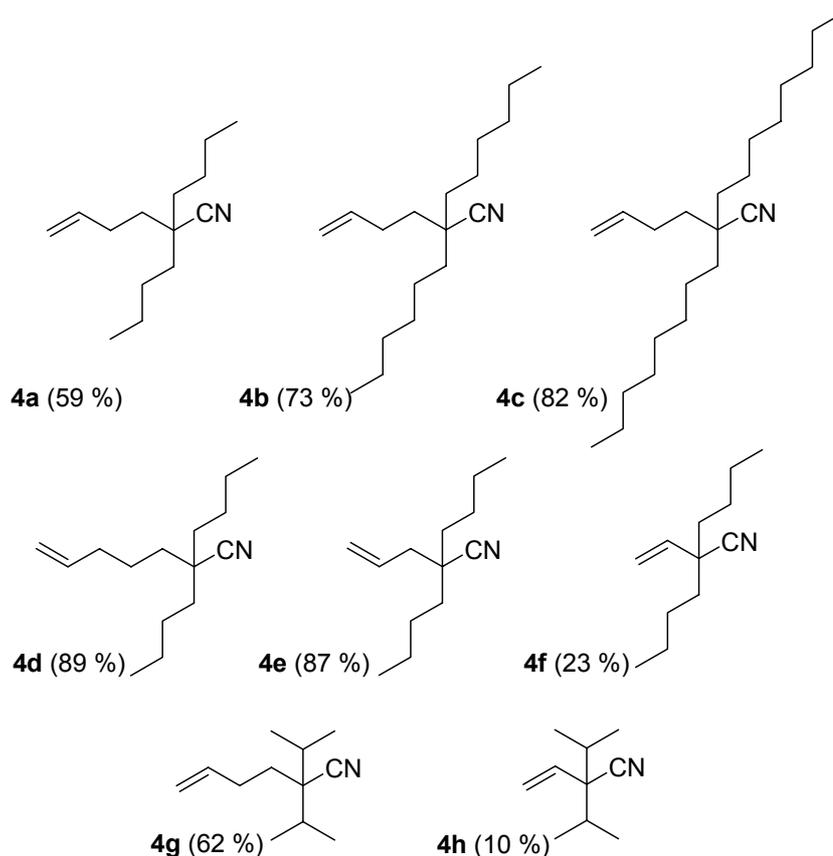


Abbildung 9: Verzweigte, ungesättigte Säurenitrile 4a-h mit jeweils zugehöriger Ausbeute der Alkylierung

Kleinere Probleme ergaben sich weiterhin bei der Verwendung von 2-Iodpropan als Alkylierungsreagenz. Aufgrund des sterischen Anspruchs der sekundären Alkylkette gelingt die zweifache Substitution des Nitrils trotz des Iodids als Abgangsgruppe schlecht und ergab sowohl bei der Umsetzung von 5-Hexensäurenitril als auch bei Allylcyanid kleinere Ausbeuten von 62 Prozent (**4g**) und 8 Prozent (**4h**). Die Umsetzung von Allylcyanid mit 2-Iodpropan und LHMDs ergab nur eine geringfügig größere Ausbeute von 10 Prozent. Die Identifikation der Produkte konnte in den durch Destillation erhaltenen Fraktionen leicht durch die Anwesenheit der CN-

^{IV} (Me₃Si)₂NLi ≡ LHMDs

Schwingungsbande im IR-Spektrum bei ca. 2230 cm^{-1} erfolgen. Alle Produkte wurden nach der Aufreinigung als farb- und geruchlose Flüssigkeiten erhalten.

Die anschließende Reduktion der Nitrile zu den jeweiligen Aminen wurde nach einer Standardvorschrift in einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether durchgeführt und ergab die primären Amine **5a** bis **5h** laut Tabelle 1.²⁷

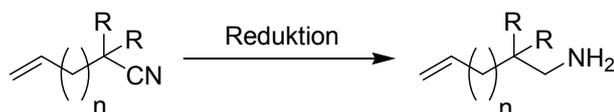


Abbildung 10: Reduktion der Nitrile zu primären Aminen

Die Bildung der Amine ließ sich an dem intensiven Geruch der farblosen, flüssigen Produkte und an einem charakteristischen Singulett der neu entstandenen CH_2 -Gruppe im Protonen-NMR-Spektrum bei ca. 2.4 - 2.5 ppm erkennen.

Tabelle 1: Dreifach-verzweigte Amine mit terminalen Olefineinheiten; n bezieht sich auf Abbildung 10

| | R | n | Reduktionsmittel | Ausbeute |
|-----------|------------------------------|---|-------------------------|----------|
| 5a | $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | 2 | LiAlH_4 | 66 % |
| 5b | $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ | 2 | LiAlH_4 | 70 % |
| 5c | $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ | 2 | LiAlH_4 | 85 % |
| 5d | $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | 3 | LiAlH_4 | 81 % |
| 5e | $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | 1 | LiAlH_4 | 71 % |
| 5f | $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | 0 | LiAlH_4 | 55 % |
| 5g | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2 | Red-Al [®] [V] | 53 % |
| 5h | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 0 | Red-Al [®] [V] | 10 % |

Auch bei der Reduktion wurden unterschiedliche Reaktivitäten abhängig von Art und Länge der Alkylketten der Säurenitrile festgestellt. Während die Derivate **5a-f** in moderaten bis guten Ausbeuten zwischen 55 und 85 Prozent zugänglich waren und sich destillativ sehr gut reinigen ließen, bereiteten die beiden Diisoproylderivate präparative Probleme. Die Nitrile **4g** und **4h** konnten unter den genannten Bedingungen nicht reduziert werden; nach der destillativen Aufarbeitung wurde lediglich das Edukt wieder zurück erhalten. Offenbar war die sterische

^V Red-Al[®] ist der Handelsname für Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminumhydrid

Hinderung durch die Isopropylgruppen zu groß, so dass das suspendierte Reduktionsmittel unter den milden Bedingungen bei Raumtemperatur nicht an der Nitrilgruppe angreifen konnte. Erst nach einer Umsetzung unter schärferen Bedingungen mit Natrium-bis(2-methoxyethoxy)-aluminumhydrid in siedendem Toluol wurden die beiden entsprechenden Amine isoliert.^{VI} **5g** konnte so in einer akzeptablen Ausbeute von 53 Prozent isoliert, von **5h** dagegen lediglich 10 Prozent erhalten werden. Die beschriebenen Syntheserouten eignen sich somit gut für die Darstellungen der Verbindungen **5a-g**; die Synthese scheint lediglich für das kurzkettige Diisopropyl-Derivat **5h** aufgrund der schlechten Ausbeuten bei der Alkylierung und der anschließenden Reduktion ungeeignet.

2.2 Synthese von 2-(1-Allylbut-3-enyl)-9-(1-hexylheptyl)athra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**9**)

Neben der Synthese von Farbstoffen mit einer terminalen Doppelbindung pro Imid-Substituent wurde auch die Synthese eines Farbstoffs mit einem Cyclopentenyl-Substituenten versucht. Verbindungen dieses Typus können als Startmaterial für die organische Olefinmetathese nach dem Mechanismus der ROMP eingesetzt werden.^{VII} Da Metathesen im homogenen Medium durchgeführt werden, muss auch hier zunächst ein unsymmetrisch substituiertes Perylenbisimid analog der Syntheseroute aus Abbildung 6 hergestellt werden, um eine hinreichende Löslichkeit des Farbstoffs durch den Schwabenschwanz-Rest zu gewährleisten. Für die Darstellung bieten sich prinzipiell zwei unterschiedliche retrosynthetische Zugangswege an.

Zum einen kann das Cyclopent-3-enylamin **6** direkt synthetisiert und mit 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2** zum gewünschten Produkt **7** kondensiert werden. Eine zweite Möglichkeit ist die Synthese von 4-Aminohepta-1,6-dien **8**, welches dann ebenfalls mit **2** umgesetzt und durch RCM zum Fünfring geschlossen werden kann.

^{VI} Red-Al[®] wurde als 70 proz. Lösung in absolutem Toluol verwendet.

^{VII} Die Mechanismen der Metathese werden in Abschnitt B.22 vorgestellt.

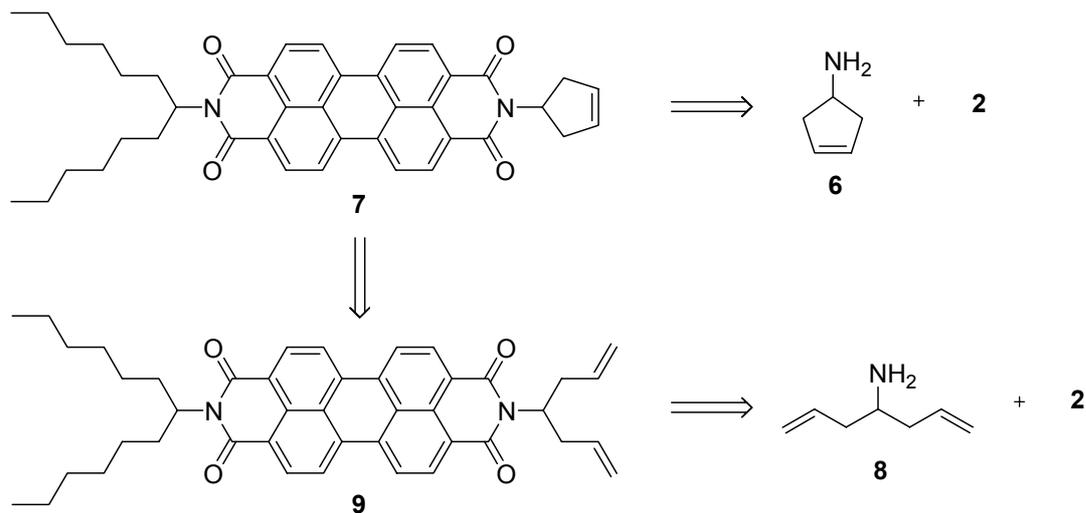


Abbildung 11: Retrosynthetische Überlegungen zur Herstellung von 7

Die Synthese des cyclischen Amins **6** bzw. des offenkettigen Derivates **8** lässt ebenfalls mehrere Synthesewege offen. Zum einen wurde Dicyclopentadien destillativ durch Cycloreversion in seine Monomere gespalten und **10** durch Einwirkung von Natriumborhydrid und Trifluorboretherat versucht zu hydroborieren. Nach der anschließenden Umsetzung des boriierten Intermediats mit Hydroxylamin-O-Sulfonsäure zum Amin **6** konnte keine Produktbildung in dem Rohgemisch nachgewiesen werden.²⁸

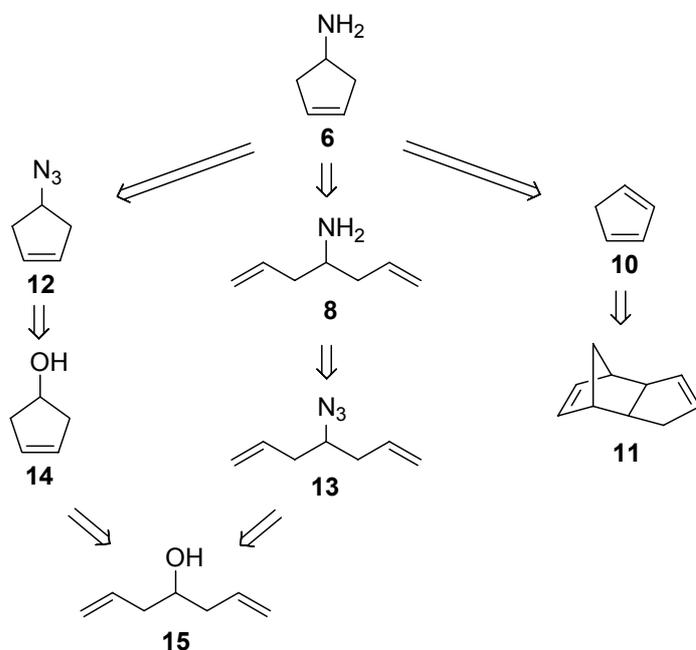


Abbildung 12: Retrosynthetische Überlegungen zu Darstellung von Cyclopent-3-en-Amin 6

Alternativ dazu können die beiden Amine **6** und **8** über die beiden anderen Äste der Syntheseroute erhalten werden. Zur Generation von guten Abgangsgruppen können die Alkohole **14** und **15** in schwach basischer Lösung mit Alkyl- oder Arylsulfonylhalogeniden verestert und

weiter durch nucleophile Substitution mit Aziden zu den Verbindungen **12** und **13** umgesetzt werden. Die Synthese des cyclischen Azids **12** wird durch eine RCM-Reaktion ausgehend von **15** ermöglicht. Der Alkohol dient folglich als Ausgangsmaterial für beide Syntheserouten und wurde daher in Vorversuchen synthetisiert.

Für die Herstellung des Hepta-1,6-dien-4-ols **15** wurde Allylbromid in einer Grignard-Reaktion mit Isopropylformiat als elektrophilem Reagenz umgesetzt. Bei der Durchführung mit drei Äquivalenten Allylbromid, drei Äquivalenten Magnesium und einem Äquivalent Isopropylformiat in Diethylether wurde der Alkohol **15** in guter Ausbeute erhalten.

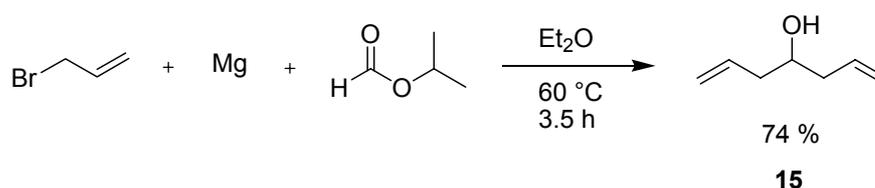


Abbildung 13: Darstellung von Hepta-1,6-dien-4-ol **15**

Hepta-1,6-dien-4-ol (1.0 Äquiv.) wurde analog der oben beschriebenen Syntheseroute in Dichlormethan mit 1.5 Äquivalenten Triethylamin und 1.2 Äquivalenten Methansulfonylchlorid verestert.²⁹ Nach der Isolation wurde die Bildung von **16** durch ¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen. Das Protonenspektrum zeigte ein charakteristisches Singulett bei 2.99 ppm, welches eindeutig auf die CH₃-Gruppe des eingeführten Substituenten hinweist.

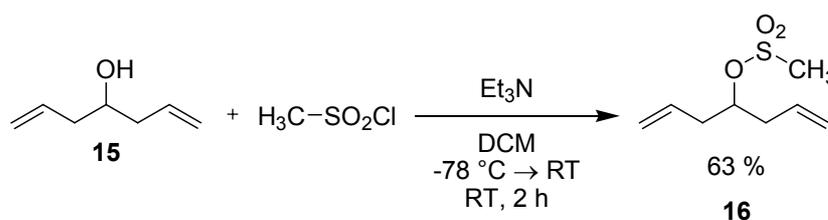
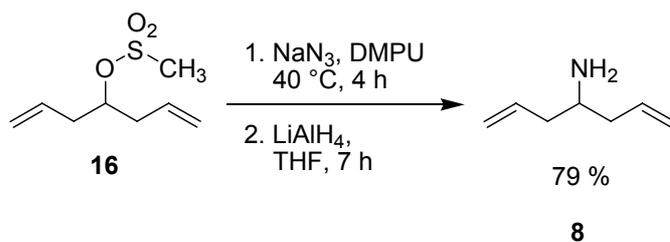
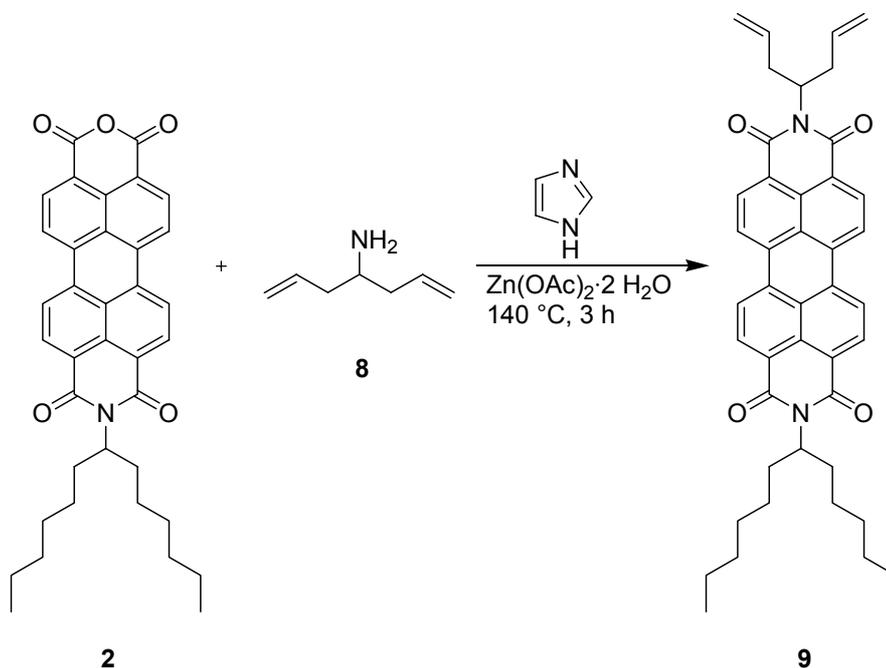


Abbildung 14: Darstellung von Hepta-1,6-dien-4-yl-methansulfonat **16**

8 wurde weiter in zwei Schritten ausgehend von **16** in guter Ausbeute hergestellt. Erster Schritt war eine nucleophile Substitution von Hepta-1,6-dien-4-yl-methansulfonat (1.0 Äquiv.) mit Natriumazid (2.0 Äquiv.) in DMPU. Die Entstehung des Azids **13** wurde durch die im IR-Spektrum sichtbare starke Bande der Azid-Valenzschwingung bei 2103 cm⁻¹ belegt. Das Produkt konnte ohne weitere Reinigung direkt für die anschließende Reduktion mit zwei Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in THF eingesetzt werden.

Abbildung 15: Darstellung von 4-Aminohepta-1,6-dien **8**

Das so dargestellte Amin **8** (1.0 Äquiv.) wurde unter Standard-Reaktionsbedingungen mit 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2** (1.5 Äquiv.) in Imidazol zum Perylenbis(dicarboximid) **9** kondensiert.^{19,20}

Abbildung 16: Kondensation von **2** mit **8** zur Synthese von **9**

Die Entstehung von **9** wurde durch deutliche Signale im Protonen-NMR-Spektrum des neu eingeführten aliphatischen Substituenten belegt; es konnten die beiden eingeführten Methylen- und die Methingruppe, sowie die beiden olefinischen Reste eindeutig zugeordnet werden. Weiterhin wurde massenspektrometrisch der Molekülpeak bei 666 u detektiert. **9** wird als leuchtend rotes Pulver erhalten, das die typischen Absorptions- und Emissionsspektren der Perylenbisimide aufweist.

Der Versuch der Synthese von **6** ausgehend vom offenen Amin **8** durch RCM mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation als Katalysator blieb erfolglos.³⁰ Auch die Umsetzung des Alkohols **15** zu Cyclopent-3-enol **14** konnte durch die Verwendung dieses Katalysators nicht erreicht werden. Ebenso gelang die Metathese von Cyclopent-3-enylformylester nicht. Keines der gewünschten Produkte konnte im Reaktionsrohgemisch mittels Massenspektrometrie oder ¹H-

NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Syntheseroute zum Farbstoff **7** wurde daher über diesen Weg nicht weiter verfolgt. Eine Umsetzung des Bisimides **9** (offenkettiges Derivat) zum Cyclopenten-3-yl substituierten Farbstoff **9** durch RCM direkt am Perylen wurde aufgrund der später beschriebenen Probleme bei Metathese-Reaktionen an Perylen-Farbstoffen nicht durchgeführt.

2.3 Untersuchungen zu Grignard-Reaktionen mit Formylestern

Im Zuge der Synthese des Alkohols **15** mittels Grignard-Reaktion wurden weitere Reaktionen von Alkyl- oder Arylbromiden mit Formiaten untersucht. Anlass hierfür war die Reaktion von einem Äquivalent Ethylformiat mit 2.2 Äquivalenten Allylbromid und 2.2 Äquivalenten Magnesium in siedendem Diethylether.³¹

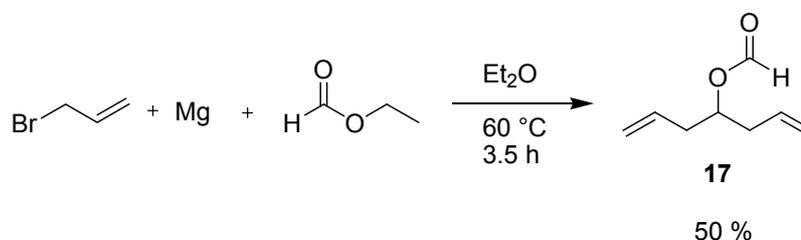


Abbildung 17: Grignard-Reaktion von Allylbromid und Ethylformiat in Diethylether

Überraschenderweise wurde als Hauptprodukt dieser Umsetzung der Hepta-1,6-dien-4-ylformylester **17** isoliert.³² Hepta-1,6-dien-4-ol **15** konnte dagegen nur in Spuren als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Offenbar reagiert der entstehende Alkohol in der stark alkalischen Lösung direkt mit weiterem Ethylformiat zu **17**. Das Verhältnis der eingesetzten Edukte übt dabei auf den Verlauf der Reaktion und damit die Produktverteilung einen entscheidenden Einfluss aus.

Wurde unter denselben Reaktionsbedingungen wie in Abbildung 17 ein Äquivalent Ethylformiat mit einem Äquivalent Allylbromid und einem Äquivalenten Magnesium umgesetzt, so sank die Ausbeute an Hepta-1,6-dien-4-ylformiat auf 30 Prozent. Dagegen lieferte die Reaktion bei einem größeren Überschuss an Grignard-Reagenz von 4.0 Äquivalenten Allylbromid und 4.0 Äquivalenten Magnesium mit nur einem Äquivalent Ethylformiat ein Gemisch des Alkohols **15** und des Esters **17** in einem Verhältnis von etwa 4:5, mit dem Ester als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 17 Prozent.

Das Auftreten der Veresterung bei einer Grignard-Reaktion mit Ameisensäureestern ist nicht nur auf das Edukt Allylbromid beschränkt, sondern ergab auch bei der Reaktion von einem

Äquivalent 1-Brompropan mit einem Äquivalent Magnesium und einem Äquivalent Ethylformiat das entsprechenden 4-Formylheptan **18** in einer sogar noch höheren Ausbeute von 59 %.³³

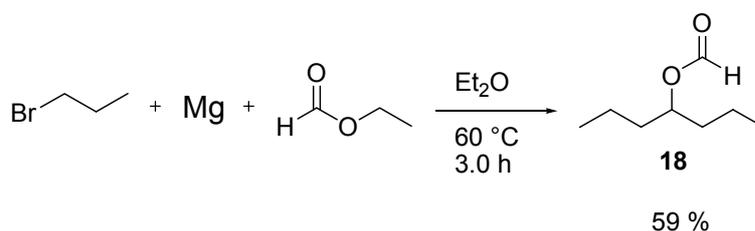


Abbildung 18: Grignard-Reaktion von Ethylformiat mit 1-Brompropan

Für eine effiziente Synthese von **15** musste daher die Veresterung des entstehenden Alkohols mit einem weiteren Molekül Formiat unterdrückt werden. Dies gelang durch die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Isopropylformiats. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung **15** wurde bei der Synthese des Amins **8** in vorigem Abschnitt verwendet.

Als weitere Möglichkeit zur Verhinderung der Veresterung bot sich die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Alkylbromiden an. Der Einsatz von 2.2 Äquivalenten 1-Brom-2-Methylpropan mit 2.2 Äquivalenten Magnesium und einem Äquivalent Ethylformiat führte aber wiederum nur zu einem Gemisch des entsprechenden Alkohols und des Formylesters im Verhältnis 2:1. Die Größe des Alkylbromides beeinflusst im Vergleich zu der Größe der Formiate offensichtlich nur unwesentlich den Reaktionsverlauf.

Die Durchführung von Grignard-Reaktionen mit aromatischen Halogeniden und Ameisensäureestern lieferte ebenfalls unerwartete Produkte.

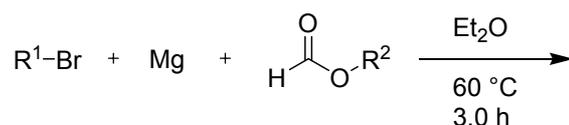
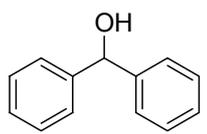
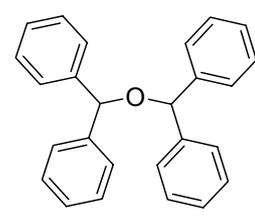
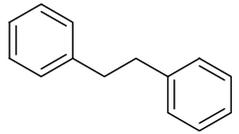


Abbildung 19: Grignard-Reaktionen mit aromatischen Resten

Die Reaktionen wurden alle mit 2.2 Äquivalenten Magnesium, 2.2 Äquivalenten Phenyl- oder Benzylbromid und einem Äquivalent eines Alkylformiats analog Tabelle 2 in siedendem Et₂O durchgeführt. Bei der Reaktion von Brombenzol mit Ethylformiat war die sterische Hinderung zwischen Phenylring und Ethylgruppe offensichtlich so groß, so dass keine Veresterung eintreten konnte. Es wurde als Produkt nur Diphenylmethanol **19** (Eintrag 1) erhalten.³⁴ Die Verwendung von Methylformiat dagegen ermöglichte sogar die Weiterreaktion des Diphenylmethanols zu einem tetraphenylsubstituierten Ether **20** (Eintrag 2),³⁵ die Estergruppe fungierte hier also zusätzlich noch als in-situ generierte Abgangsgruppe zur Synthese eines symmetrischen Ethers.

Benzylbromid reagierte unter diesen Reaktionsbedingungen zu 1,2-Diphenylethan **21** als Hauptprodukt (Eintrag 3).³⁶ Die Bildung eines Alkohols oder Esters konnte hier nicht festgestellt werden.

Tabelle 2: Grignard-Reaktionen mit aromatischen Resten

| Eintrag | R ¹ | R ² | t / h | Produkt | Ausbeute / % | |
|---------|----------------|----------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----|
| 1 | Ph | Et | 4 |  | 19 | 63 |
| 2 | Ph | Me | 3 |  | 20 | 18 |
| 3 | Bn | Et | 3.5 |  | 21 | 47 |

Die Reaktionsprodukte, Diphenylmethanol **19** und Tetraphenylether **20**, wurden wegen der engen räumlichen Nähe von zwei bzw. vier Phenyl-Ringen auf mögliche Wechselwirkungen bezüglich der Lichtabsorption untersucht. Dazu wurden UV-Absorptionsspektren der beiden farblosen Verbindungen im kurzwelligen Spektralbereich aufgenommen (siehe Abbildung 20).

Die Absorptionsbanden von **19** und **20** zeigten eine deutliche Strukturierung und unterschieden sich im kürzerwelligen Bereich geringfügig in der Lage und der Intensität ihrer Spektralbanden. Zum Vergleich dazu wurden auch die Absorptionsspektren von möglichen Spaltprodukten bzw. den entsprechenden Molekülfragmenten, Diphenylmethan, Toluol und Benzylalkohol, aufgenommen. Die Spektren von Toluol und Diphenylmethan zeigten aber keine Ähnlichkeiten zu **19** bzw. **20**. Die Banden waren längerwellig verschoben, breiter und in einem erheblichen Maß weniger strukturiert. Überraschenderweise ergab der Benzylalkohol bis auf eine geringe hypsochrome Verschiebung das identische Absorptionsverhalten zu **19** und **20**. Offensichtlich entsteht eine räumliche Nähe und somit auch die Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen entweder durch eine direkte Verknüpfung von vier Phenylringen über ein Heteroatom oder durch schwache intermolekulare H-Brückenbindungen zwischen einzelnen Molekülen des Diphenylmethanols oder Benzylalkohols. Wechselwirkungen dieser Art lassen sich nach der sog. Excitonentheorie interpretieren, auf die in Abschnitt B.2 genauer eingegangen wird.

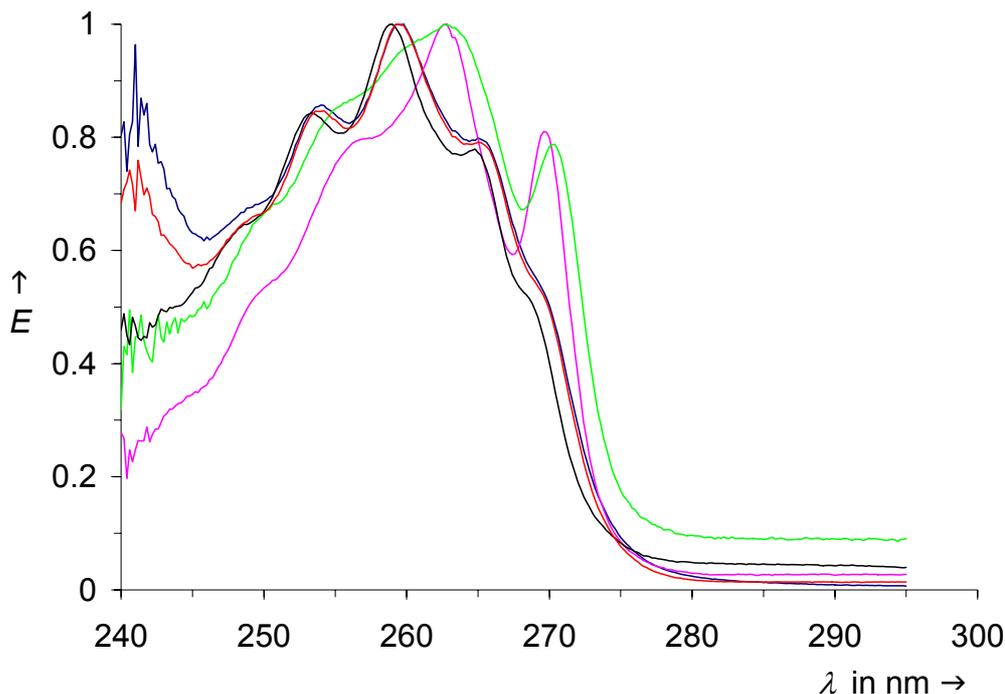


Abbildung 20: Absorptionsspektren von Diphenylmethanol 19 (rot), 20 (dunkelblau), Toluol (magenta), Benzylalkohol (schwarz) und Diphenylmethan (hellgrün)

Eine generelle Verwendbarkeit der während der Synthesen erhaltenen Ameisensäureester als Abgangsgruppe, analog der Bildung des Tetraphenylethers **20**, konnte in weiteren Versuchen nicht bestätigt werden. Die Umsetzungen des Hepta-1,6-dien-4-ylformylesters mit Diphenoxyphosphorylazid, Natriumazid, Natriumcyanid oder Kaliumphthalimid als Nucleophile in DMPU oder mit siedendem 1-Pentanol führte nicht zu den gewünschten Produkten oder zu sonstigen Nebenreaktionen des Esters mit den zugesetzten Reagezien.

2.4 Darstellung von Farbstoffvorstufen und olefinisch-substituierten Perylen-Chromophoren

Unter Verwendung der synthetisierten Amine aus Abschnitt B.1.2.1 sowie weiteren käuflichen Aminen sollten Vorstufen und Precursor für weitere Reaktionen auf Basis der Perylenbisimide hergestellt werden. Das Ausgangsmaterial dafür ist, wie in Abbildung 5 gezeigt, stets das Bisanhydrid der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure.^{VIII} Die Zielsetzung dieser Synthesen waren Farbstoffe, die sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituiert sind und, je nach weiterer Verwendung, neben löslichkeitssteigernden Resten verschiedene reaktive Gruppen tragen sollten.

^{VIII} CAS-Nomenklatur: Perylo[3,4-cd:9,10-c'd']dipyran-1,3,8,10-tetraon

Zunächst wurden die acht verzweigten Amine **5a-h** in einer Imidazolschmelze mit dem Bisanhydrid **22** zu den symmetrisch substituierten Bisimiden kondensiert. Die Synthesen verliefen glatt und ergaben die Farbstoffe **23a-h** (Abbildung 21) in guten bis sehr guten Ausbeuten an isoliertem Material von bis zu 94 Prozent. Zudem verliefen die Synthesen nahezu ohne Nebenreaktionen; es konnte neben den isolierten Produkten und geringen Spuren von nicht umgesetztem Edukt **22** nahezu keine Entstehung von Nebenprodukten festgestellt werden. Dies lag an der dreifachen Verzweigung an der β -Position des Substituenten, durch die eine bekannte³⁷ oxidative Nebenreaktion mit dem zugesetzten Imidazol nicht stattfinden konnte. Die Farbstoffe zeigten je nach Länge der seitlichen Alkylgruppen und der olefinischen Längskette eine unterschiedliche Löslichkeit in organischen Solventien und eine Varianz in den Schmelzpunkten von 105 bis über 250 °C. So lag Farbstoff **23c** bei Raumtemperatur als wachsartiger, sehr gut löslicher Feststoff vor, dagegen wurde **23h** als pigmentartiges und damit schwerlösliches Pulver erhalten.

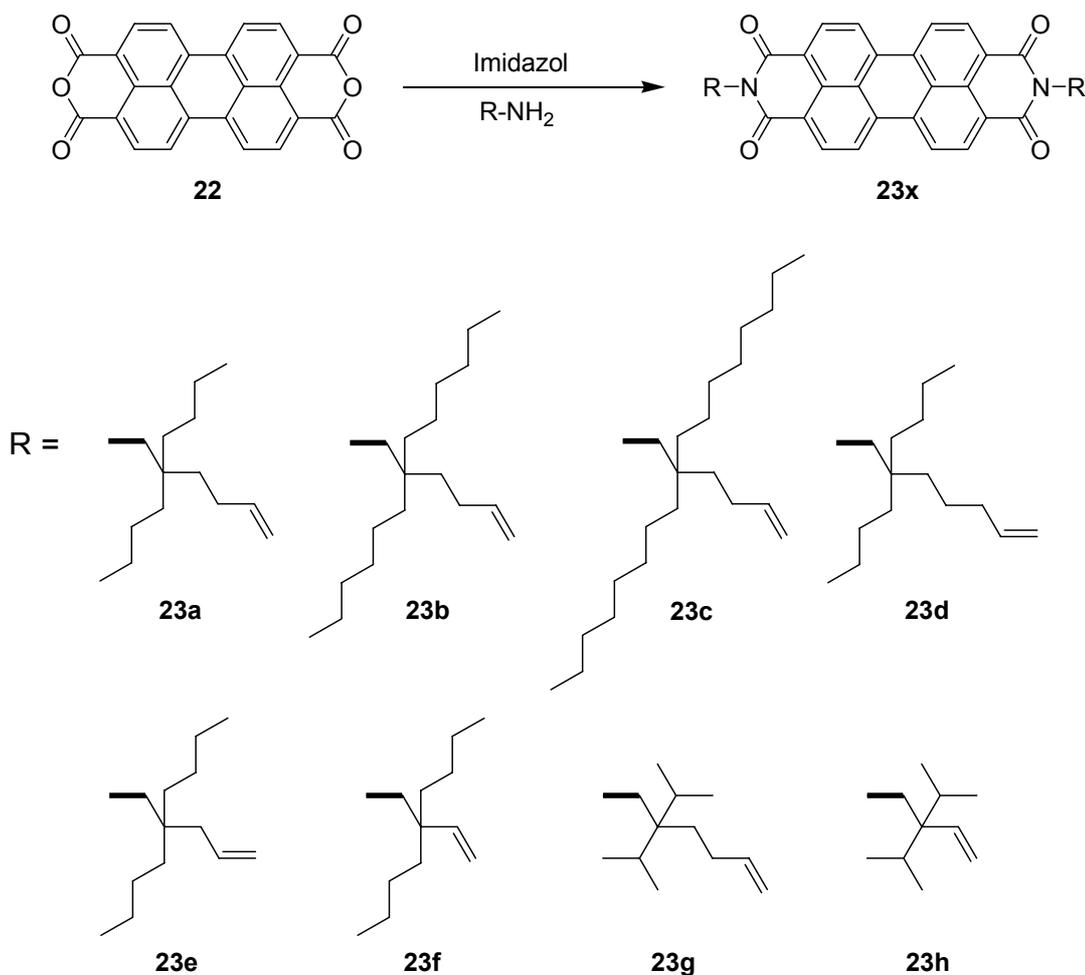


Abbildung 21: Symmetrisch substituierte Farbstoffe **23a-h** mit dreifach verzweigten Alkylresten

Die beschriebene löslichkeitssteigernde Wirkung von zwei Diisopropylsubstituenten konnte somit an diesen Farbstoffsystemen nicht bestätigt werden.²⁵ Eine Verzweigung am α -Kohlenstoff des Imid-Alkylrestes ist offensichtlich wesentlich effizienter verglichen mit der β -ständigen Verzweigung der Farbstoffe **23g** und **23h**. Beide Farbstoffe waren daher deutlich schwerer löslich als die restlichen sechs Derivate und auch im Vergleich dazu schwieriger zu reinigen.

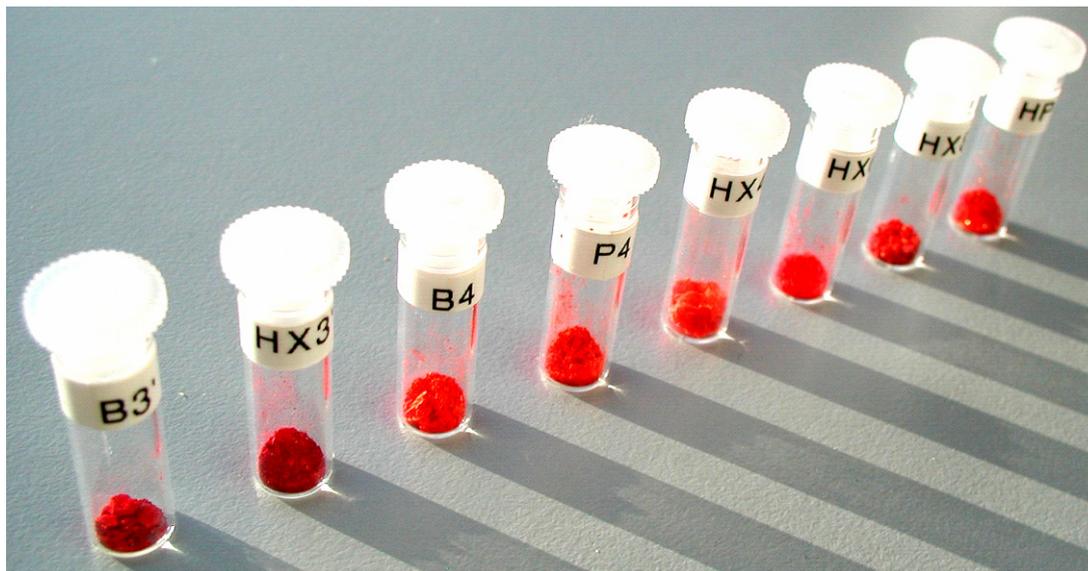


Abbildung 22: Farbstoffe 23a-h

Mit Ausnahme der Verbindungen **23g** und **23h** zeigten die Farbstoffe aus Abbildung 21 eine intensive Fluoreszenz im Festkörper. Es konnte aber kein systematischer Zusammenhang zwischen Kettenlänge und den optischen Eigenschaften der Festkörper hergestellt werden. Zusätzlich wurde der Farbstoff **23d** in Form von monoklinen, metallisch-glänzenden Plättchen kristallisiert. Die strukturellen Eigenschaften der Chromophore im Kristallgitter werden in Abschnitt B.2.1 ausführlicher beschrieben. In Lösung dagegen zeigten alle Derivate unabhängig von den Alkylresten ein identisches Verhalten. Die optischen Spektren ergaben die typischen Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Perylenbisimide, Extinktionskoeffizienten von etwa $85000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und Fluoreszenzquantenausbeuten von 100 %.

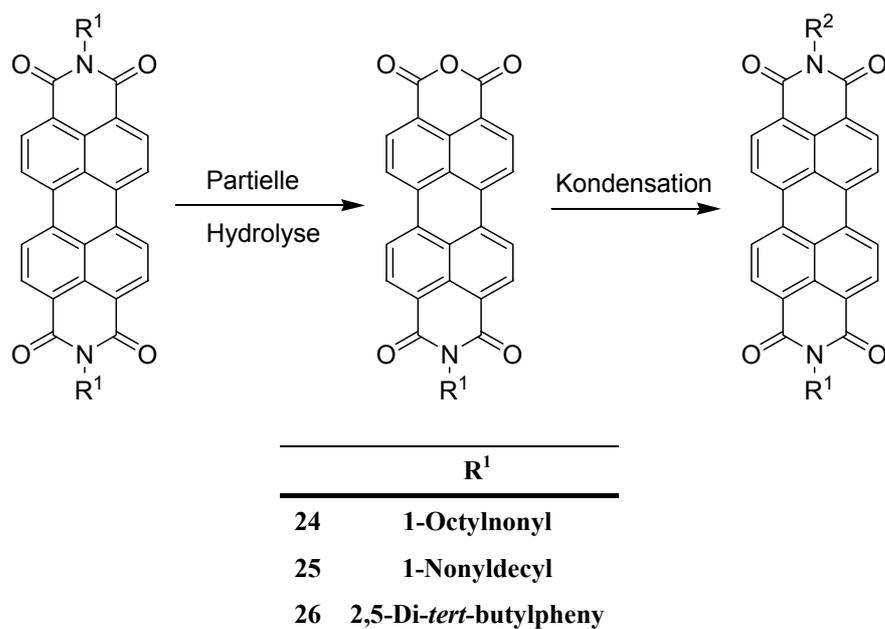


Abbildung 23: Synthese-Schema I von unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden

Für die Synthesen von unsymmetrisch substituierten Farbstoffen mussten in einem weiteren Syntheseschritt zunächst Mono-Imide-Mono-Anhydride auf Perylenbasis synthetisiert werden.^{IX} Dazu wurde zum einen wieder das beschriebene **2** aus Abschnitt B.1.1 hergestellt und analog dieser Vorschrift die Farbstoffe **24**, **25** und **26** durch partielle Verseifung synthetisiert (siehe Abbildung 23). In einem weiteren Kondensationschritt wurden schließlich die unsymmetrisch substituierten Derivate aus Tabelle 3 erhalten.

Tabelle 3: Unsymmetrisch substituierte Farbstoffe nach Synthese-Schema I

| | R ¹ | R ² |
|-----------|----------------------------------|---------------------------|
| 27 | 1-Hexylheptyl | 2-Hydroxyethyl |
| 28 | 1-Hexylheptyl | 6-Hydroxyhexyl |
| 29 | 1-Hexylheptyl | Allyl |
| 30 | 1-Hexylheptyl | 2,2-Dibutyl-hex-5-enyl |
| 31 | 1-Hexylheptyl | 2-But-3-enyl-2-hexyloctyl |
| 32 | 1-Hexylheptyl | 2,2-Dibutyl-hept-6-enyl |
| 33 | 1-Octylnonyl | 4-Vinylphenyl |
| 34 | 1-Nonyldecyl | Allyl |
| 35 | 1-Nonyldecyl | 4-Vinylphenyl |
| 36 | 2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl | Allyl |

^{IX} Mono-Imide-Mono-Anhydride werden im Folgenden kurz als „MIMA“ bezeichnet.

Obwohl die Kondensationen von **2**, **24**, **25** und **26** mit einem weiteren Amin zum Bisimid mit guten Ausbeuten verliefen, ist das große Handicap dieses Reaktionsschemas die vorangehende partielle Hydrolyse der entsprechenden symmetrisch substituierten Perylenbisimide, die stufenweise über das Mono-Imid-Mono-Anhydrid zurück zum Bisanhydrid **22** führt. Unter den rauen Reaktionsbedingungen, Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol bei 110 °C über wenige Minuten, können die partielle verseiften MIMAs^{IX} je nach Alkyl- bzw. Arylrest in Ausbeuten von maximal 50 Prozent isoliert werden.¹⁹ Zudem gelang die stufenweise Verseifung der dreifach β -verzweigten Farbstoffe **23** unter diesen Reaktionsbedingungen nicht. Die partielle Hydrolyse wurde an den beiden Farbstoffen **23a** und **23b** mit unterschiedlichen Konzentrationen an KOH in *tert*-Butanol versucht und der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt (siehe Tabelle 4). Dabei wurde festgestellt, dass im Unterschied zu den Schwalbenschwanz-Resten die stufenweise Verseifung sehr schnell verläuft; es konnte lediglich restliches Bisimid und die Entstehung des unlöslichen Bisanhydrides **22** nachgewiesen werden.

Tabelle 4: Screeningversuche zur partiellen Verseifung der Bisimide 23a und 23b

| Farbstoff | Einwaage / mg | KOH / mg | <i>tert</i> -BuOH / mL | c / Mol·L ⁻¹ | t / Min |
|------------|---------------|----------|------------------------|-------------------------|---------|
| 23a | 50 | 54 | 7 | 0.136 | 30 |
| 23a | 10 | 2.6 | 7 | $6.49 \cdot 10^{-3}$ | 27 |
| 23b | 10 | 6.0 | 7 | $15.1 \cdot 10^{-3}$ | 31 |
| 23b | 10 | 3.4 | 7 | $8.67 \cdot 10^{-3}$ | 29 |
| 23b | 10 | 2.6 | 9 | $5.05 \cdot 10^{-3}$ | 29 |

Bei der Verwendung von wasserlöslichen Aminen konnte jedoch eine alternative Syntheseroute gewählt werden. Diese beruht auf dem von Tröster beschriebenen Mono-Kaliumsalz der Perylentetracarbonsäure, welche ohne eine vorangehende Verseifung von Bisimiden direkt zu verschiedenen MIMA-Derivaten führte.³⁸ Diese Methode konnte aber nicht auf lipophile Amine übertragen werden.

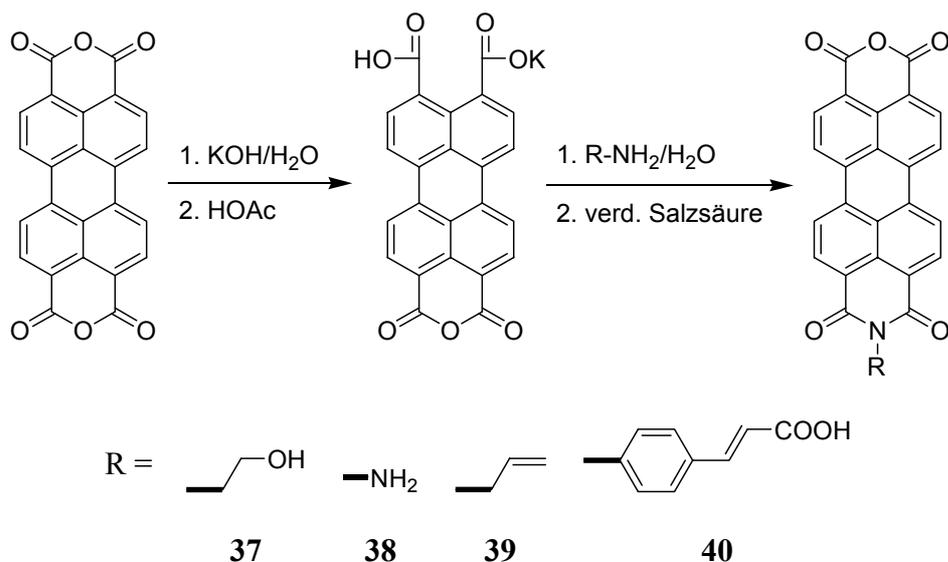


Abbildung 24: Synthese-Schema II von Mono-Imid-Mono-Anhydrid-Derivaten in Variante der Vorschrift von Tröster

Über diesen Weg konnten die Verbindungen **37**, **38**, **39** und **40** hergestellt und schließlich mit den verzweigten Aminen aus Abschnitt B.1.2.1 oder den Schwabenschwanz-Aminen zu unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden umgesetzt werden. Durch das Synthese-Schema II konnten insgesamt in einem geringeren Zeitaufwand höhere Gesamtausbeuten einiger Produkte erzielt und weitere Bisimide überhaupt erst zugänglich gemacht werden.

Tabelle 5: Unsymmetrisch substituierte Farbstoffe nach Synthese-Schema II

| | R ¹ | R ² |
|-----------|----------------------------|----------------|
| 41 | 1-Nonyldecyl | 2-Hydroxyethyl |
| 42 | 2,2-Dibutyl-hept-6-enyl | 2-Hydroxyethyl |
| 43 | 2,2-Dibutyl-hept-6-enyl | Allyl |
| 44 | 2-But-3-enyl-2-octyl-decyl | Amino |
| 35 | 1-Nonyldecyl | 4-Vinylphenyl |

Die Reaktionsrohgemische der Farbstoffe **41**, **42** und **43** konnten chromatographisch gut aufgetrennt werden, da die Nebenprodukte großteils pigmentartig und daher schwerlöslich waren. Die Perylene wurden zudem alle in einer guten Ausbeute isoliert. **43** konnte zusätzlich in Form von triklinen Nadeln kristallisiert und röntgenographisch gemessen werden; die strukturellen Besonderheiten und die Orientierung der Chromophore in der Kristallstruktur sind Bestandteil der Diskussion des Abschnitts B.2.1. Eine Synthese für verschiedene *N*-Alkylderivate von **44** wurde bereits beschrieben.⁸⁹ Da dort aber die Farbstoffe **2**, **24** und **25** als Startmaterialien verwendet wurden, entstanden bei der Reaktion verschiedene Nebenprodukte,

wie beispielsweise homobichromophore Farbstoffe, durch weitere Kondensationen. Die Bildung dieser Nebenprodukte konnte durch Synthese-Schema II mit **38** als Edukt vollständig unterdrückt und das Rohgemisch deshalb besser chromatographiert werden. Nicht geeignet für diese Reaktionsführung ist Verbindung **35**, die bereits analog Abbildung 23 hergestellt wurde. Da das Amin, 4-Aminozimtsäure, eher einen lipophilen Charakter besitzt, konnte das MIMA **40** nur in Spuren erhalten werden. Die anschließende Kondensation mit 1-Nonyldecylamin führte durch Decarboxylierung der Säuregruppe zum Produkt **35**.³⁹

In weiteren Umsetzungen sollte ausgehend von den Farbstoffen **27** und **41** *N*-Vinyl-substituierte Perylenbisimide synthetisiert werden. Dazu mussten die Hydroxy-Gruppen zunächst in Abgangsgruppen überführt werden. Es wurde daher analog bekannter Umsetzung versucht, die Hydroxy-Funktionen von **27** durch eine Reaktion mit Phosphortribromid gegen Brom auszutauschen.⁴⁰ Die hohen Ausbeuten dieser Reaktion⁴⁰ konnten aber nicht bestätigt werden. Nach der wässrigen Aufarbeitung des rohen Reaktionsgemisches wurde jeweils das hydrolysierte Edukt als Hauptkomponente zurückgewonnen. Auch unter Verwendung des lipophileren und daher hydrolyse-resistenteren **41** konnte keine merkliche Verbesserung der Produktverteilung erzielt werden. Daher wurde versucht, das Produkt ohne Hydrolyse der Reaktionsmischung direkt aus dem Reaktionsgemisch mit Acetonitril bzw. Methanol auszufällen und durch Filtration zu isolieren. Tatsächlich ließ sich die Ausbeute so von acht auf moderate 26 (**45**) bzw. 27 (**46**) Prozent steigern. Weitere Versuche zur Optimierung wurden nicht unternommen.

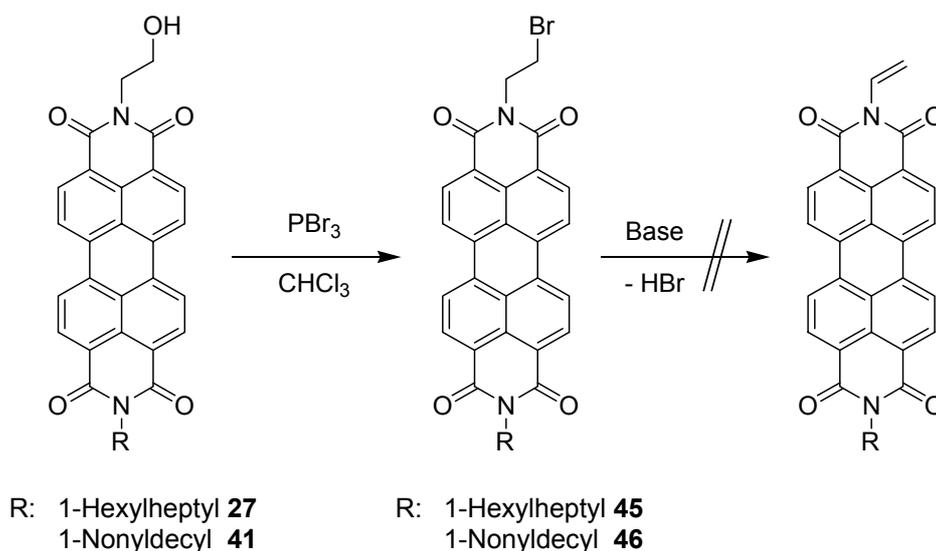


Abbildung 25: Schematische Reaktionsführung für *N*-Vinyl-substituierte Perylenbisimide

Die anschließende HBr-Eliminierung von **45** zum Vinyl-Substituenten mit DBU als starke, nicht nucleophile Base gelang nicht. Nach wässriger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte nur die Hydrolyse des Bromides **45** zum Alkohol **27** nachgewiesen werden.

Weiterhin wurde in Kooperation mit der Technischen Universität München eine Derivatisierung des Alkohols **41** mit einem Phosphoramidit versucht. Solche funktionalisierten Phosphor(III)-Verbindungen sind prinzipiell interessant in der Genom-Forschung als Fluoreszenz-markierter Baustein für DNS-Synthesen. **41** wurde deshalb in einer schwach-basischen Reaktionslösung mit (2-Cyanoethyl)-*N,N*-diisopropylphosphoramidchlorid als typischem Reagenz zur Synthese von Phosphoramiditen in schwach basischer Lösung umgesetzt. Überraschend konnte nach der wässrigen Aufarbeitung kein Phosphonsäureester bzw. kein Einbau eines Phosphor-Atoms in das Molekül belegt werden, sondern als Hauptprodukt der homobichromophore Ether **47** aus Abbildung 26 isoliert. Das reproduzierbare Ergebnis wurde für die Synthese eines homobichromophoren Farbstoffs mit terminalen Doppelbindungen optimiert und angewendet. Die Umsetzung von **42** in Dichlormethan ergab nach Zugabe von Diisopropylethylamin und Methansulfonsäurechlorid ebenfalls einen symmetrischen Ether analog Abbildung 26 in einer guten Ausbeute von 72 Prozent.

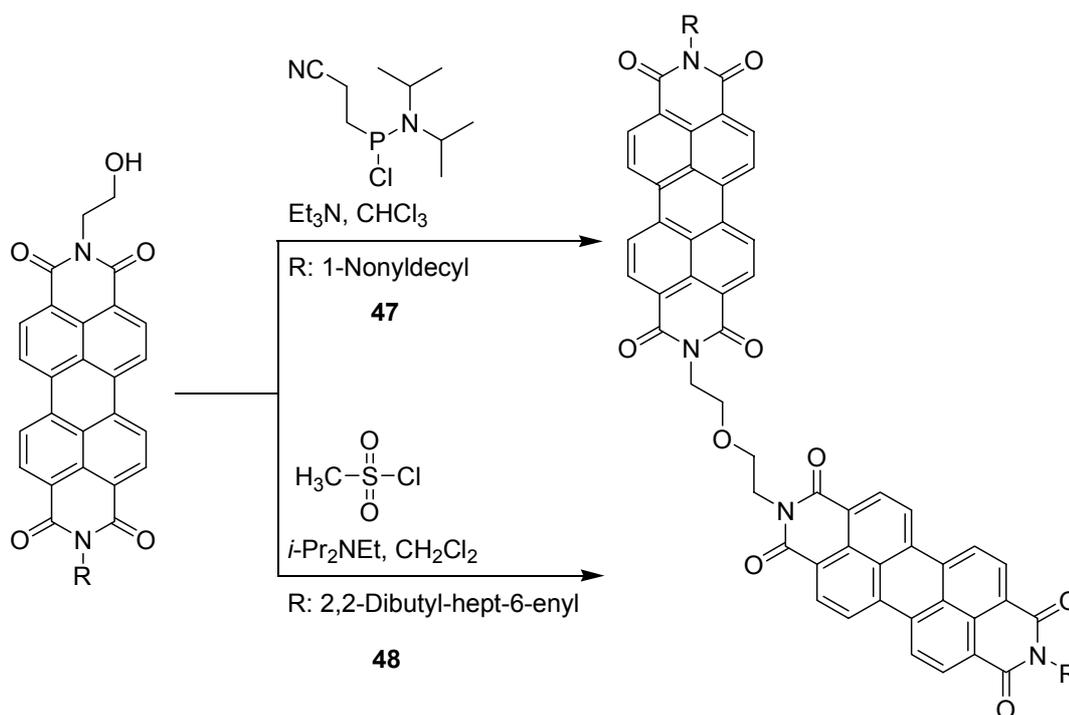


Abbildung 26: Derivatisierungsprodukte der Farbstoffe **41 und **42** mit guten Abgangsgruppen in basischer Lösung**

Neben dem Homobichromophor **48** wurden zwei weitere Nebenprodukte isoliert, die aufgrund ihrer Struktur die intermediäre Bildung der Mesylat-Abgangsgruppe aus **42** und somit den Bildungsmechanismus bestätigen. Neben dem deprotonierten Alkohol dient offensichtlich das abgespaltene Chlorid des Methansulfonsäurechlorides und zugefügtes Methanol als nucleophile

Reagenzien, die nach der Reaktion zum Methansulfonsäureester neben dem Bichromophor auch zu dem Methylether **49** und der chlorierten Verbindung **50** führen.

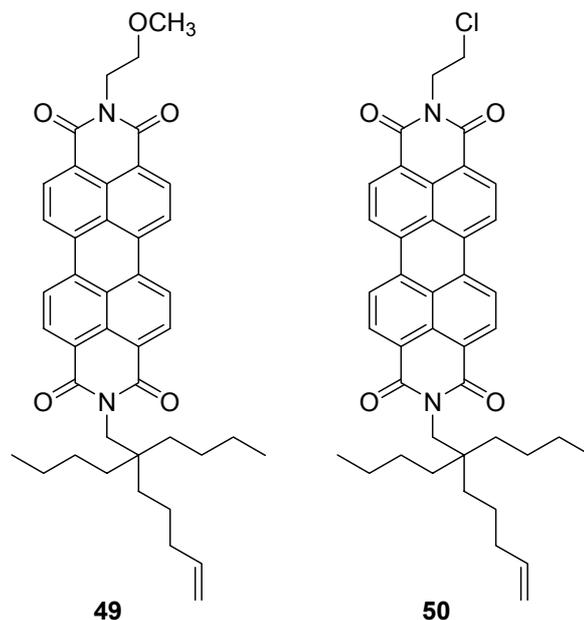


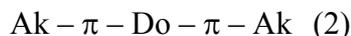
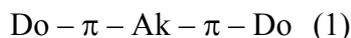
Abbildung 27: Nebenprodukte der Synthese von **48**

3 Einfach kernsubstituierte Farbstoffe mit bathochrom verschobener Absorption und Fluoreszenz

Wie oben bereits erwähnt, führen unterschiedliche Substituenten an den Stickstoff-Atomen der Dicarboximid-Gruppen zu keiner merklichen Veränderung in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Je nach Substituent ergeben sich lediglich geringe Unterschiede des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ , falls anstatt eines aliphatischen Schwabenschwanz-Restes ein aromatisches Amin in das Perylen-System einkondensiert wird.^{22,41,42} Eine solche Invarianz der Farbstoffspektren ist für den Einsatz zu analytischen Zwecken sehr sinnvoll, stellt jedoch für die allgemeine Verwendung als Fluoreszenzfarbstoff eine starke Einschränkung dar.

Farbstoffe mit einer Lichtabsorption und -emission im langwelligen, sichtbaren Spektralbereich oder NIR-Bereich erlangen in der Technik jedoch ein zunehmendes Interesse.⁴³ Üblicherweise wird eine stark langwellige Absorption durch große π -Systeme realisiert.⁴⁴ Eine NIR-Absorption ist dagegen mit kleinen Molekülen nur schwierig zugänglich, kann aber durch eine geschickte Kombination von Donor- und Akzeptorgruppen mit konjugierten π -Systemen dennoch erreicht werden.^{45,46} Die Mehrzahl der Farbstoffe, wie beispielsweise die Triphenylmethanfarbstoffe, bestehen aus einem zentralen Akzeptor zwischen zwei donor-substituierten π -Systemen

entsprechend (1). Die Länge des π -Systems, sowie die Stärken der Donoren und des Akzeptors bestimmen die Lage der Lichtabsorptionsbanden.



Ein Austausch der Donor- und der Akzeptorgruppen in (1) führt dabei zu einer äquivalenten Absorption des Lichtes analog (2).^{47,48,49,50}

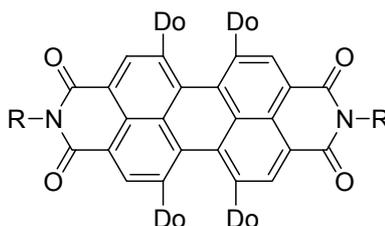


Abbildung 28: Schematischer Aufbau des farbgebenden Systems eines Perylenbisimides

Der Perylenchromophor (Abbildung 28) entspricht dabei der Anordnung (2), wobei die Carbonylfunktionen die Akzeptoren des Systems darstellen. Da allerdings im Grundmolekül kein zentraler Donor vorhanden ist liegt die Lichtabsorption der typischen Perylenbisimide nur mäßig bathochrom im sichtbaren Spektralbereich. Als Substituenten kommen dabei natürlich alle Arten von typischen Donorengruppen, wie Alkoxy-, Aryloxy- und Aminogruppen, in Frage.^{19,51,52,58,59,75} In einer vorangegangenen Arbeit wurde bereits gezeigt, dass Donorgruppen in den Positionen 1, 6, 7 oder 12 am Kern eines Perylenbisimides zu einer langwelligen Absorption und Fluoreszenz führen.⁵³ Stark bathochrom verschobene Absorptionen sind gerade bei Tetra-Alkoxy- oder Tetra-Aryloxy-Derivaten der Perylenbisimide beobachtbar.^{54,55,56} Durch den großen sterischen Druck tritt dabei allerdings eine starke Deformation des Perylenkerns auf, die ebenfalls für den Shift der Absorptionsbanden verantwortlich sein könnte.⁵⁷ Somit ergibt sich die Frage, ob nicht ein einziger Substituent für die langwellige Verschiebung ausreicht, durch den der Grundchromophor nicht so stark aus seiner Planarität gedrängt und somit weniger gestört wird.

Die typischen Synthesewege zur Substitution von aromatischen Systemen, eine Halogenierung mit anschließendem Austausch gegen nucleophile Substituenten, führten allerdings am Perylensystem nicht zu Erfolg. Es erfolgte leicht Mehrfachhalogenierung und die Gemische aus z. T. isomeren Verbindungen an halogenierten Bisimiden konnten präparativ nur schwer getrennt werden.⁵⁸ Dies machte die Reinstdarstellung dieser Substanzen in größerer Menge nahezu unmöglich. Auch die Fortführung der Syntheseroute, nämlich der Austausch der Halogene gegen

einen nucleophilen Substituenten, bietet keine präparative Alternative, da auch die Trennung dieser Reaktionsprodukte nicht minder schwierig ist. Aufgrund dieser Probleme wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht eine effiziente und gut zugängliche Route zum Aufbau von bathochrom absorbierenden und fluoreszierenden Perylenystemen zu finden und auf ihre Eigenschaften zu untersuchen.

3.1 Langzeitstabile, rot-fluoreszierende Perylenfarbstoffe⁵⁹

Eine langwellige Verschiebung von Perylenbisimiden lässt sich prinzipiell durch eine Ringkontraktion zu Lactamimiden erreichen.⁶⁰ Hier sind überwiegend aromatische Vertreter synthetisiert worden;¹⁹ dagegen wurden nur lediglich zwei aliphatische Vertreter beschrieben.⁶¹ In unseren Arbeiten wurde diese Ringverengungsreaktion an eben diesen aliphatisch substituierten Farbstoffen (siehe Tabelle 6) durchgeführt; dabei konnte gezeigt werden, dass die Ringkontraktion an diesen Bisimiden deutlich langsamer als bei den aromatischen Vertretern stattfindet.⁶² Diese Beobachtung kann durch die unterschiedlichen induktiven Effekte der Substituenten begründet werden. Die Synthese wurde in DMSO unter Zusatz von Methanol und festem Kaliumhydroxid als Reaktionsmedium durchgeführt. Dabei wurden die Farbstoffe **51** erhalten, die neben der gewünschten bathochromen Verschiebung eine auffallend starke Fluoreszenz in Lösung zeigten.

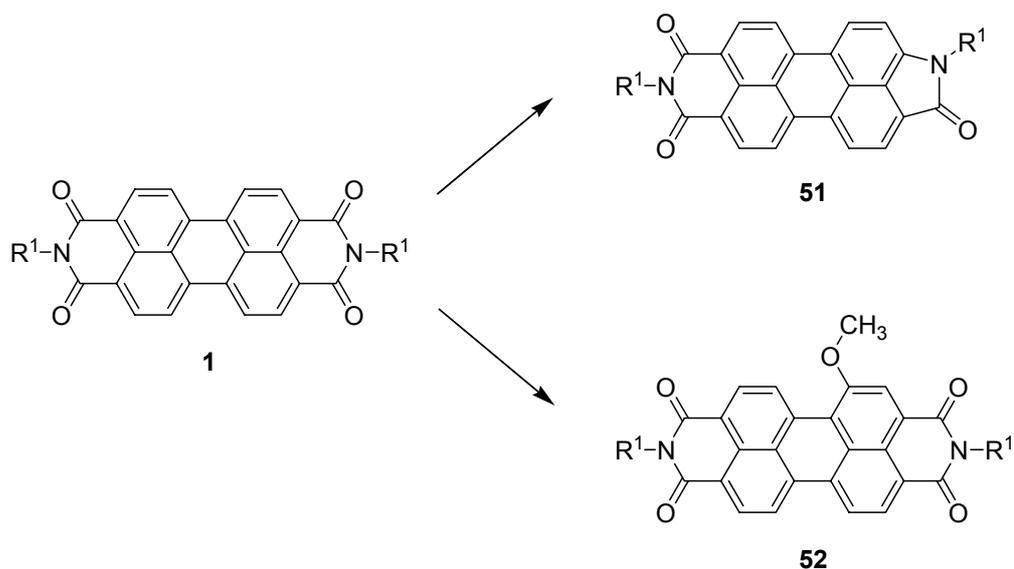


Abbildung 29: Reaktionsschema der Umsetzung symmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit Natriummethylat

Als Nebenprodukt wurde überraschenderweise zusätzlich das Methoxy-Derivat **52** isoliert, das eine erstaunlich intensive rote Fluoreszenz in Lösung zeigte. Offenbar wird die Nucleophilie des

Methoxy-Anions in DMSO stark erhöht, so dass neben dem Angriff auf die Carbonylgruppen des Bis(dicarboximides) auch die Substitution am Kern eine konkurrierende Reaktion werden kann. Der letzte Schritt dieser Reaktion muss nach dieser Annahme die Abspaltung eines Hydridions sein, welche durch die Anwesenheit von Methanol als schwache Base in dem stark alkalischen Reaktionsmedium begünstigt wird. Durch die Optimierung der Reaktionsparameter ließ sich die Gesamtausbeute des Perylen Monoethers auf 8 Prozent steigern.⁶³

Tabelle 6: Verschiedene Substituenten der Farbstoffe 1, 51 und 52

| | R ¹ |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | CH(C ₆ H ₁₃) ₂ |
| b | CH(C ₇ H ₁₅) ₂ |
| c | CH ₂ CH[CH(C ₄ H ₉) ₂](CH ₂ OH) |

Um eine weiter Erhöhung der Ausbeute zu erreichen, wurden für die Untersuchungen Farbstoffe hergestellt, die an ihren aliphatischen Seitenketten β -Hydroxygruppen tragen. Dadurch wurde nicht nur eine zusätzliche Ankergruppe erhalten, sondern auch die Hydrolyse zum Lactamimid in alkalischen Medien unterdrückt.⁶² Cyanessigester wurde dafür analog Abbildung 30 mit 5-Bromnonan mit Kaliumcarbonat in DMF einfach alkyliert, mit Lithiumaluminiumhydrid zum korrespondierenden Amin reduziert und nach der Standardvorschrift mit **22** kondensiert.⁴¹

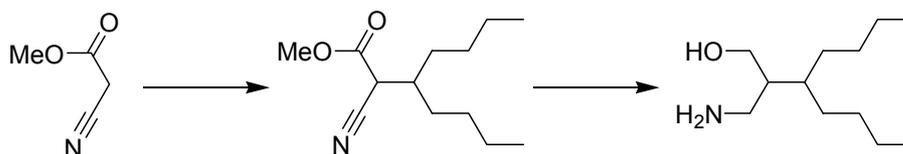


Abbildung 30: Synthese von β -hydroxylierten Aminen

Bei der anschließenden Umsetzung unter oben genannten Reaktionsbedingungen wurde der Methoxy-Monoether **52c** in einer akzeptablen Ausbeute von 24 Prozent erhalten.

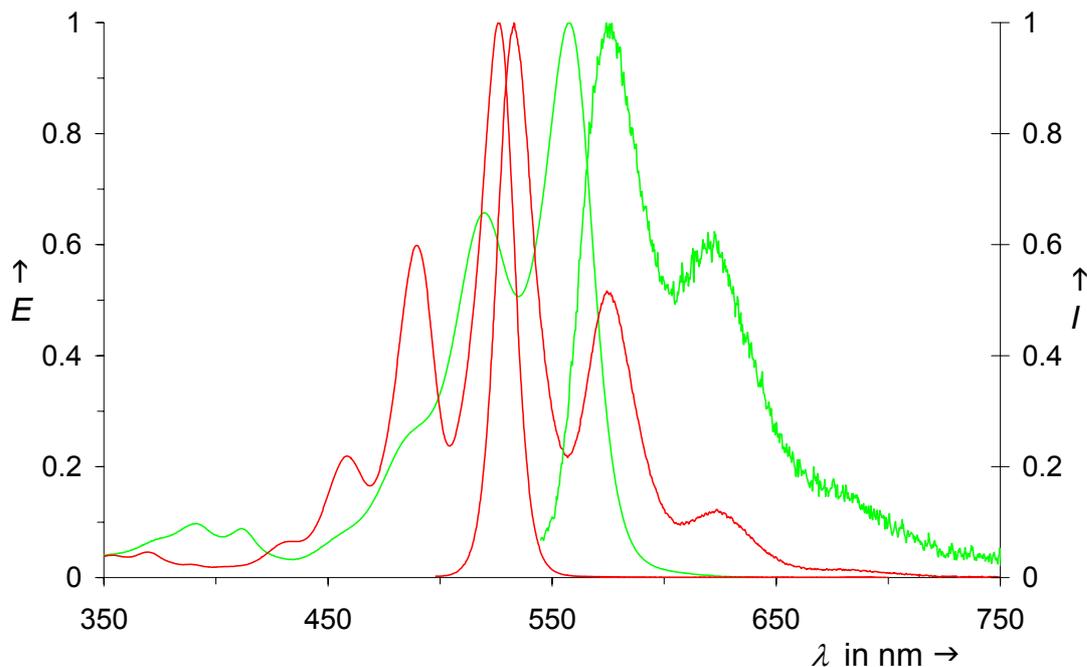
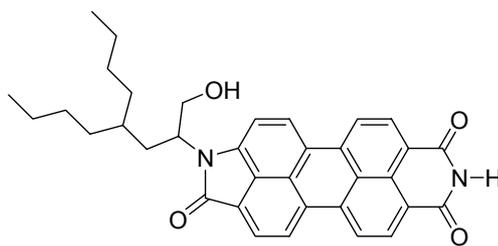


Abbildung 31: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **1c** (rote Linien) und **52c** (rote Linien)

Die optischen Spektren von **1c** und dem Methoxyderivat **52c** sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Lage und Form der Absorptions- und der Emissionslinien von **1c** sind identisch zu den typischen Spektren der Perylenbisimide, wie beispielsweise **1a**. Dagegen erkennt man deutlich die langwellige Verschiebung der kernsubstituierten Spezies um ca. 30 nm bezogen auf das Ausgangsmaterial. Die Schwingungsstruktur von **52c** ist ähnlich zu der des Eduktes, war aber im Vergleich zum unsubstituierten Bisimid sowohl bei der Absorption wie auch bei der Emission weniger ausgeprägt. Die hell-rote Fluoreszenz des Bisimid Monoethers ist dabei vergleichbar mit der Fluoreszenz des beschriebenen Perylenbisimid Tetraether-Derivates und zeigt eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 86 Prozent.^x



53

Abbildung 32: Nebenprodukt der Imid-Hydrolyse an β -Hydroxysubstituierten Farbstoffen

Die Unterdrückung der Hydrolyse ergab für die Reaktion eine weitere Konsequenz: Die Verwendung von Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol unter Zusatz von Methanol als Standardmischung für die Imid-Hydrolyse ergab überraschenderweise nicht nur die bekannte

^x Bezogen auf **1a** mit $\Phi = 100\%$.

Ringkontraktion einer Imid-Gruppe zur Lactameinheit, sondern führte auch zum Verlust des aliphatischen Substituenten an der verbleibenden Dicarboximid-Struktur; es konnte das unerwartete Nebenprodukt **53** (Abbildung 32) isoliert werden. Weiterhin wurde ein nur schwer trennbares Gemisch bestehend aus den Farbstoffen **54** und **55** (siehe Abbildung 33) erhalten.

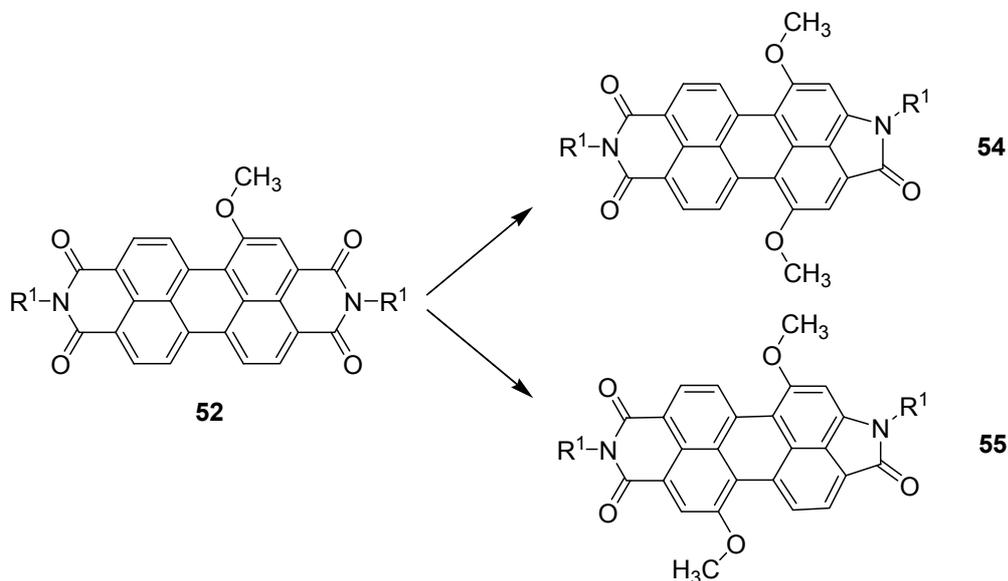


Abbildung 33: Nebenprodukte bei der Methoxylierung mit hydrolyse-stabilen Farbstoffen

Die Bildung des Farbstoffs **53** lässt sich vermutlich auf eine nucleophile Austauschreaktion am zur Imid-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom zurückführen, da die Dicarboximid-Anionen akzeptable Abgangsgruppen darstellen und zudem das Kohlenstoff-Atom sekundär ist. Farbstoffe mit dieser Struktur konnten bisher nicht über andere Syntheserouten zugänglich gemacht werden, sind aber aufgrund der unsubstituierten Imid-Funktion nicht minder interessant. Da die Dicarboximid-Einheit nach der Deprotonierung als Nucleophil wirken kann, werden weitere Verknüpfungen mit anderen Molekülen möglich.⁶⁴ Den Farbstoffen **54** und **55** konnten auf Basis ihrer NMR-Spektren die abgebildeten konstitutionsisomeren Strukturen zugeordnet werden.

Die langwelligen Verschiebungen der spektralen Banden von **52a-c** ermöglichen nicht nur den Einsatz dieser Monoether-Perylenbisimide im Operationsbereich des geläufigen Laserfarbstoffs Rhodamin 6G, sondern machen diese Verbindungen auch für viele andere Einsatzgebiete, wie z. B. Fluoreszenzsolarkollektoren, sehr attraktiv.⁶⁵ Zusätzlich zeichnet sich der Farbstoff **52c** verglichen mit den bisher bekannten Farbstoffen dieses Spektralbereiches durch eine hervorragende Photostabilität aus. Zur Untersuchung der Bleichraten wurden die Perylenbisimide **1a** und **52c** mit den Xanthenfarbstoffen Atto 590 und Rhodamin B (siehe Abbildung 34) verglichen. Rhodamin B wurde aufgrund der häufigen Verwendung als

Fluoreszenzfarbstoff ausgewählt. Es wurden Lösungen der Farbstoffe in Chloroform hergestellt und diese mehrere Tage der direkten Sonnenstrahlung ausgesetzt. Die Absorptionsspektren der Farbstoffe zu Beginn der Messungen sind in Abbildung 34 dargestellt. In unregelmäßigen Abständen wurden die optischen Dichten der Proben bestimmt und die Messdaten graphisch ausgewertet.

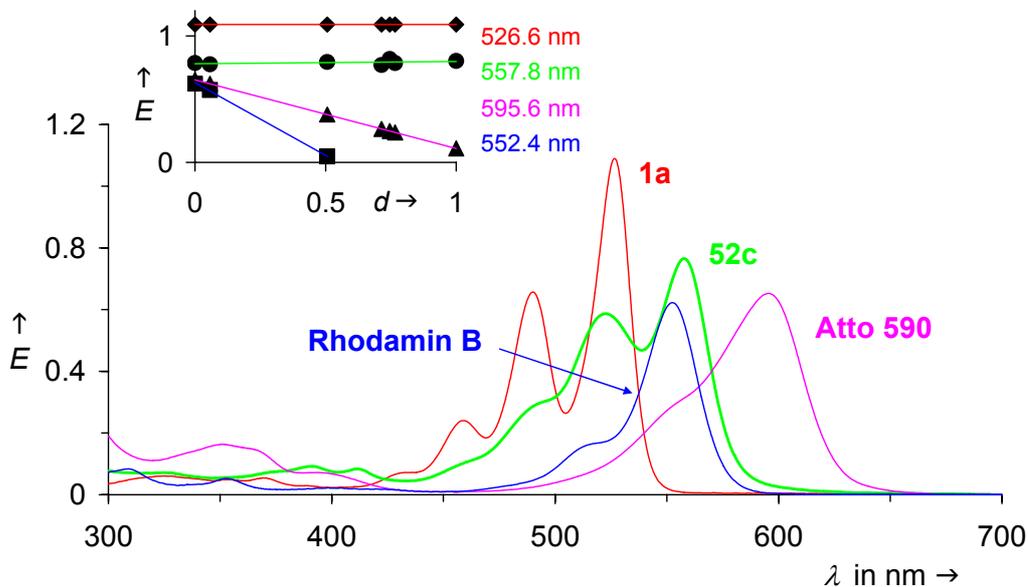


Abbildung 34: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe 1a (rot), 52c (grün), Rhodamin B (blau) und Atto 590 (magenta) als Lösung in Chloroform; links oben: Photostabilitäten der vier Farbstoffe^{XI}

Die größte Photobleichrate wurde für das Xanthen Rhodamin B festgestellt. Atto 590 ist im Vergleich dazu merklich stabiler, jedoch wurde unter diesen Bedingungen für die Farbstoffe 1a und 52c kein Ausbleichen beobachtet. Dies demonstriert die außerordentliche Photostabilität der Perylenderivate. Anhand der abnehmenden Absorption von Rhodamin B und gleichzeitig der konstanten Werte bei den beiden Perylenbisimiden kann eine mindestens 50-fach geringere Photobleichrate angenommen werden.

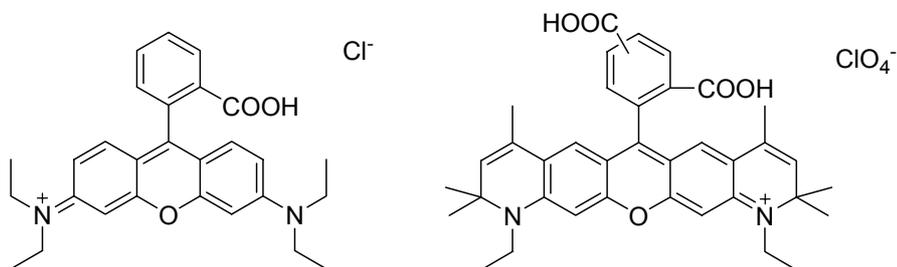


Abbildung 35: Xanthenfarbstoffe Rhodamin B (links) und Atto 590 (rechts); Atto 590 ist als 2,4- und 2,5-Dicarboxyphenyl Isomergemisch erhältlich

^{XI} Die Einheit d wurde als die Dosis an Licht definiert, bei der die maximale Absorption des Farbstoffs Atto 590 auf 17 % des Anfangswertes abgefallen ist. Die drei anderen Lichtdosen wurden zu diesem Wert in Relation gesetzt und die optischen Dichten der Lösungen jeweils gegen die Lichtdosis aufgetragen.

3.2 NIR-Absorption von Perylenfarbstoffen mit großen Stokes-Shifts⁶⁶

In weiteren Untersuchungen sollte für die Synthese der Sauerstoff-Donor-substituierten Perylenbisimide auf die Verwendung der Fremd-Base, Kaliumhydroxid, verzichtet und das angreifende Nucleophil direkt in Form von Natriummethylat eingesetzt werden. Zur Erhöhung der Nucleophilie des Methoxid-Anions wurde die Reaktion zunächst in DMPU als dipolar aprotischem Lösungsmittel durchgeführt und als Oxidationsmittel DDQ zugesetzt. Eine aromatische Substitution gelang, konnte dann jedoch durch die Kombination von Natriummethylat mit Dimethylsulfoxid (DMSO) und anschließender wässriger Aufarbeitung beträchtlich verbessert werden. Analog zu vorigem Kapitel forciert das dipolar aprotische Lösungsmittel erheblich die Nucleophilie des Anions in dieser Tschitschibabin-ähnlichen Reaktion. In einer akzeptablen Ausbeute von 33 Prozent wurde ein kernsubstituiertes Perylenbisimid erhalten, das überraschenderweise nicht als das erwartete Methoxy-Derivat, sondern als Hydroxy-substituierte Spezies **56** identifiziert werden konnte.

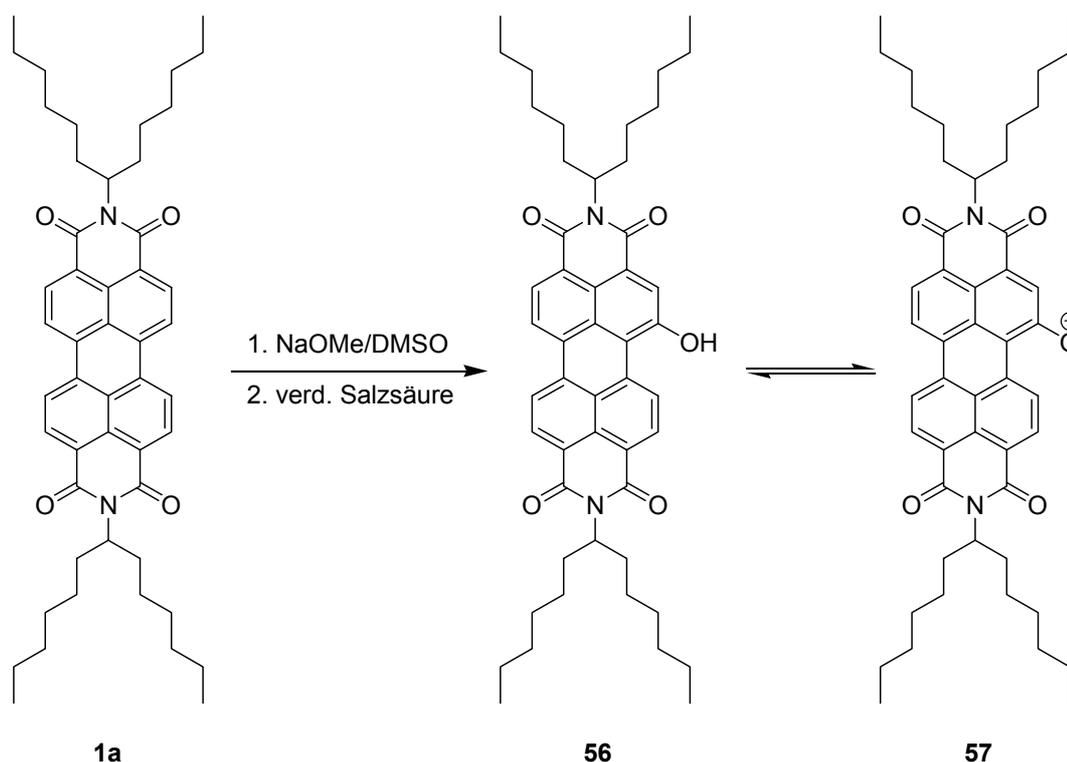


Abbildung 36: Einfache Kern-Hydroxylierung von **1a** durch das Gemisch Natriummethylat/DMSO

Analog dieser Reaktionsführung konnten auch andere Nucleophile, wie beispielsweise Natriumcyanid, mit dem Perylenbis(dicarboximid) umgesetzt werden. Jedoch zeigte sich auch hier das bereits oben erwähnte Problem der mehrfachen Substitution aufgrund der steigenden Aktivierung des Perylenkernes durch die eingeführten Cyanogruppen. Die Reaktion wurde dadurch schwer kontrollierbar und die entstehenden Gemische ausgesprochen schwierig zu

trennen. Dementsprechend ist die Substitution mit der für eine Zweitsubstitution desaktivierenden OH-Gruppe erheblich günstiger.

Auch die eingeführte OH-Gruppe bewirkte analog zum Perylenbisimid Monoether einen starken bathochromen Shift der Lichtabsorption und ebenfalls eine leuchtend rote Fluoreszenz. Die Bandenstruktur ähnelt der des Ausgangsmaterials, zeigte jedoch eine stark reduzierte Feinstruktur der Schwingungsbanden. Das Phenol-Derivat **56** konnte aufgrund seiner schwachen Acidität durch die Einwirkung von Basen wie DBU vollständig in das Anion überführt werden. Analog zu Abbildung 28 wirkte sich der verstärkte Elektronenschub des anionischen Donors massiv auf das Absorptions- und Emissionsverhalten des Farbstoffsystems aus. Als Konsequenz wurde die Absorption von **56** bis in den NIR-Bereich verschoben und die Schwingungsfeinstruktur noch weiter reduziert. Bemerkenswerterweise zeigte auch das Anion eine außergewöhnlich starke Fluoreszenz, so dass **57** als NIR-Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt werden kann.

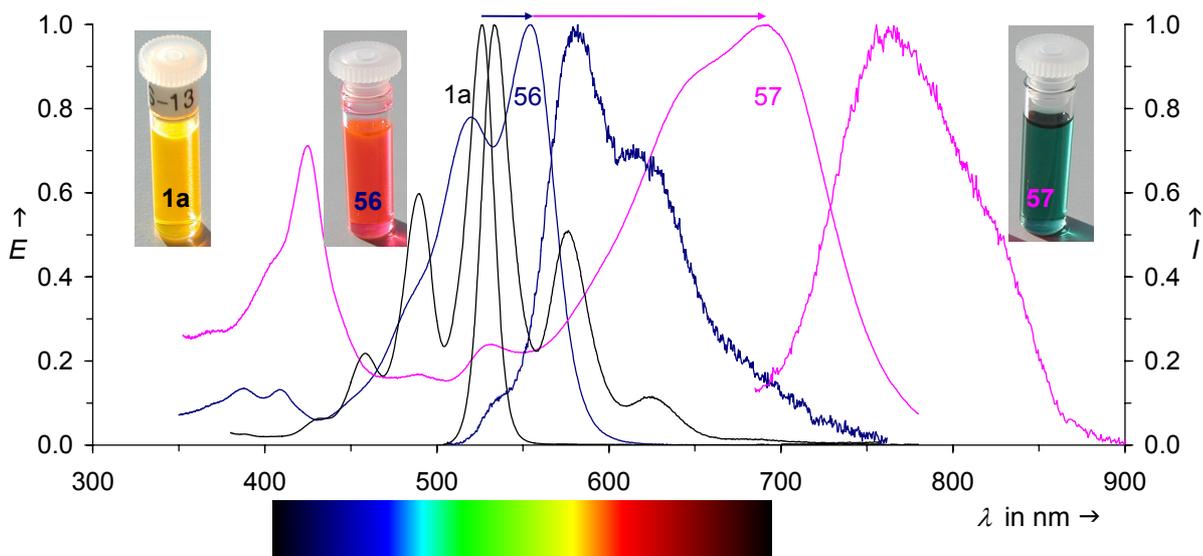


Abbildung 37: UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren von **1a**, dem Phenol-Derivat **56** sowie dem Anion **57**

Zur Abschätzung der Acidität des Hydroxysubstituenten wurde die Substanz optisch in Chloroform gegen Diisopropylethylamin als Base titriert (siehe Abbildung 38). Dabei konnte die Abnahme des protonierten Hydroxy-Derivates **56** (linke Seite) und gleichzeitig die Zunahme des Anions **57** (rechte Seite) durch die Intensitätsveränderungen der kurz- und langwelligen Absorptionsbanden beobachtet werden. Die Analyse aller UV/Vis-Spektren ergab einen isosbestischen Punkt der Banden bei etwa 580 nm. Aufgrund von geringen Abweichungen durch Solvatochromieeffekte infolge des ansteigenden Amingehaltes gehen nicht alle Kurven von Abbildung 38 exakt durch den gleichen Punkt.

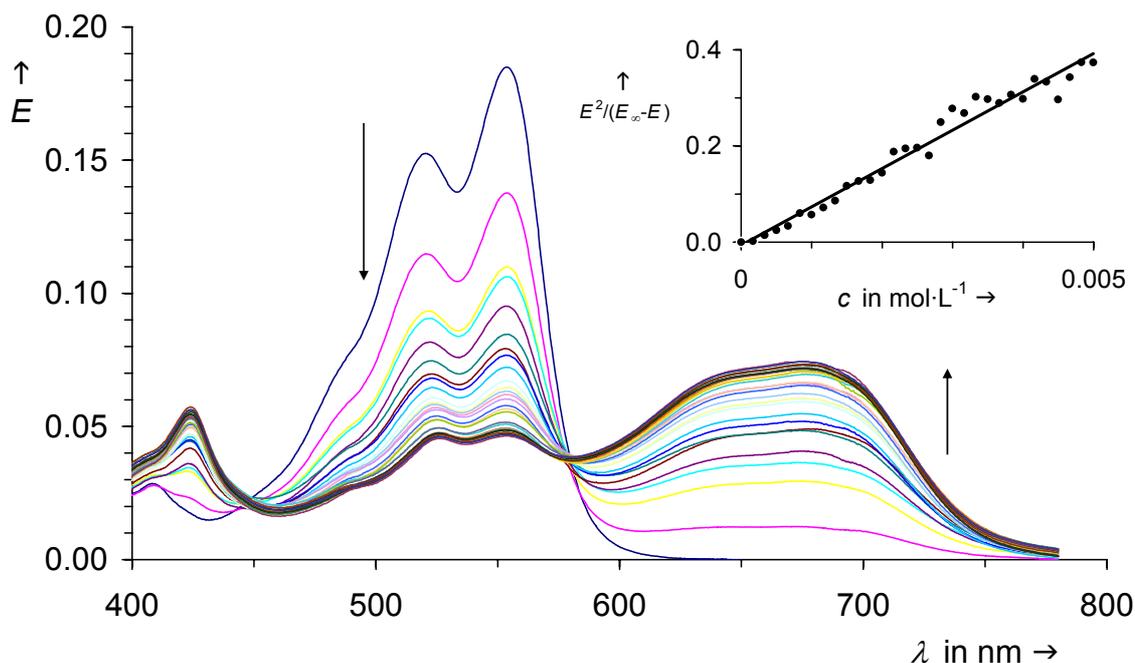


Abbildung 38: Optische Titration von **56** in Chloroform mit Diisopropylethylamin in 1cm Küvetten

Die Zunahme der Phenolat-Bande bei 682.02 nm wurde zur Bestimmung des pK_a -Wertes des Phenols verwendet und hierfür die Extinktion E der Phenolat-Bande als Funktion der Konzentration der zugesetzten Base gemessen. Der E_∞ -Wert für unendlich hohe Basenkonzentration wurde aus der Konzentration an eingesetztem **56** und dem molaren Extinktionskoeffizienten des Anions **57** berechnet. Trägt man $E^2/(E_\infty - E)$ gegen die Konzentration c an eingesetztem Amin auf, so erhält man die lineare Korrelation nach Abbildung 38 (Diagramm rechts). Aus der Steigung der Geraden wird im Vergleich zum Amin ein um 2.4 Einheiten größerer pK_a -Wert von **56** abgeleitet. Setzt man den aus der Literatur bekannten pK_a -Wert von 15.85 für das Diisopropylethylamin in Chloroform an, so resultiert für den Alkohol ein pK_a -Wert von 18.3.⁶⁷ Somit ist auch die Verwendung von **56** als Fluoreszenzindikator für stark, alkalische, nichtwässrige Lösungen denkbar. Da die Absorption des zum Phenol korrespondierenden Anions **57** im NIR-Bereich liegt, kann dieses Indikator-System auch für Lösungen eingesetzt werden, die im sichtbaren stark farbig sind.

Quantenmechanische Rechnungen nach der AM1-Methode ergaben während der optischen Anregung eine Ladungsverschiebung ausgehend von der OH-Gruppe in den aromatischen Kern. Dies ist gleichbedeutend mit einer Steigerung der Acidität der Hydroxy-Funktion im angeregten Zustand. Aufgrund dieser Rechnung wurde versucht mit einem geeigneten basischen Medium die Deprotonierung des Farbstoffs im angeregten Zustand zu erreichen. Hierzu wurde eine Mischung aus *N,N*-Dimethylanilin/Chloroform 1:1 angesetzt, die wegen ihrer sehr geringen Basizität das Phenol **56** im Grundzustand nicht deprotoniert, aber den acideren angeregten

Zustand **56***. Überraschenderweise wird dieser Protonentransfer in dem verwendeten Medium zum dominierenden Prozess der optischen Anregung und Fluoreszenz.

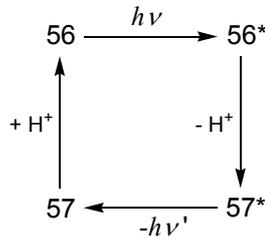


Abbildung 39: Schematische Darstellung des Protonentransfers nach Förster und Weller; 56* und 57* sind die angeregten Zustände von 56 und 57

Während das Absorptionsspektrum des Phenols **56** in der schwach basischen Mischung bis auf einen geringen Solvatochromie-Effekt aufgrund der Lösungsmittelmischung nahezu unverändert bleibt, wird die Fluoreszenz von **56** nahezu vollständig unterdrückt und dafür das Fluoreszenzspektrum des Anions **57** erhalten. Durch die Erhöhung der Acidität während der optischen Anregung von **56** wird offenbar ein Kreisprozess analog der Theorien von Förster und Weller durchlaufen.^{68,69,70,71} Durch die intermolekulare Energieverschiebung, die man als ESPT-Mechanismus beschreiben kann, wird ein drastisch erhöhter Stokes-Shift von ca. 200 nm erzielt.^{XII} Im NIR-Bereich ist bisher kein so großer Stokes-Shift beschrieben worden.

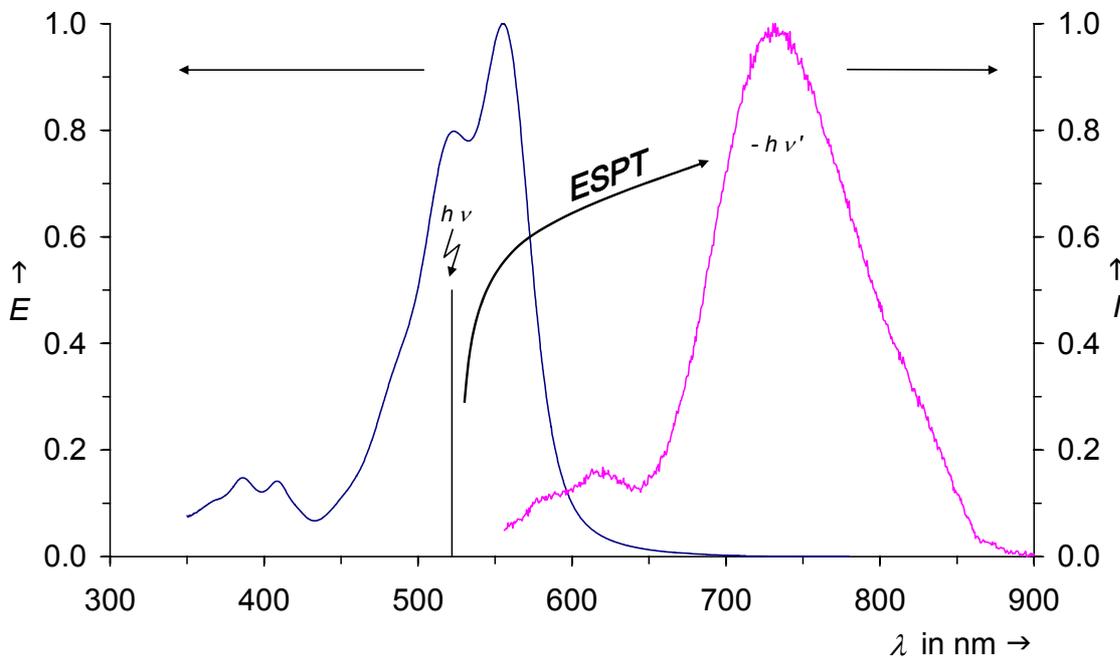


Abbildung 40: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum nach dem intermolekularen Protonentransfer-Mechanismus

Farbstoffe mit derart hohen Stokes-Shifts besitzen ein ganz besonderes Interesse für technische Anwendung. Beispielsweise leiden Laserfarbstoffe aufgrund von kleinen Stokes-Shifts meistens

^{XII} ESPT ≡ Exited State Intermolecular Proton Transfer

an einer störenden Reabsorption des Fluoreszenzlichtes. Durch die stark langwellige Verschiebung liegt das Fluoreszenzlicht vollständig außerhalb des Absorptionsbereiches und kann dadurch effizient genutzt werden. Auch bei der Anwendung zu analytischen Zwecken sind große Abstände zwischen den Absorptions- und Emissionslinien sehr erwünscht, da störende Fluoreszenzuntergründe ausgeblendet werden können. Fluoreszierende Störsubstanzen weisen generell die typischen normalen kleinen Stokes-Shifts auf und erreichen daher den entsprechenden Wellenlängenbereich nicht.

Unabhängig von den erreichten ungewöhnlich großen Stokes-Shifts durch den intramolekularen Protonentransfer ist allein das Anion **57** ausgesprochen interessant, da es einen effizienten NIR-Fluoreszenzfarbstoff darstellt. Für medizinische Anwendungen liegen die Absorptionsbanden beispielsweise hinreichend verschoben zu den Absorptionen von natürlichem Gewebe und sind daher sehr viel besser geeignet als kürzerwellig fluoreszierende Farbstoffe. Genauso interessant ist die starke, rote Fluoreszenz des protonierten phenolischen Perylenbisimides, die dem im vorigen Kapitel besprochenen Monoether-Perylen ähnlich ist. Unterschiede zwischen diesen beiden Farbstoffsystemen zeigen sich lediglich in der naturgemäß geringeren Langzeitstabilität des Phenol-Derivates und besonders dem korrespondierendem Anion, sowie dem Absorptions- und Emissions-Verhalten in stark- und schwach basischen Medien.

Zur besseren Reproduzierbarkeit und zur Untersuchung des Substitutions-Mechanismus wurde die Substitutionsreaktion von **1a** mit Natriummethanolat in DMSO unter Ausschluß von Sauerstoff in einer Argon Inertatmosphäre wiederholt. Nach wäßriger Aufarbeitung des intensiv blaugrün gefärbten Reaktionsgemisches konnte jedoch nach DC-Kontrolle keine Produktbildung, sondern lediglich das Ausgangsmaterial nachgewiesen werden. Die Blaufärbung konnte auch unter den identischen Reaktionsbedingungen bei der Durchführung an Luft beobachtet werden. Vor der Rearomatisierung des Kerns muss somit reversibel eine Zwischenstufe gebildet werden, die in Anwesenheit von Luftsauerstoff zum isolierbaren Endprodukt oxidiert wird. Diese Ergebnisse stehen im völligen Einklang mit der bekannten Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch DMSO unter Zusatz von starken Basen an Luft.^{72,73} Die Oxidationswirkung des Lösungsmittels wurde durch die Bildung von Dimethylsulfid als Reduktionsprodukt anhand des intensiven Geruchs belegt.

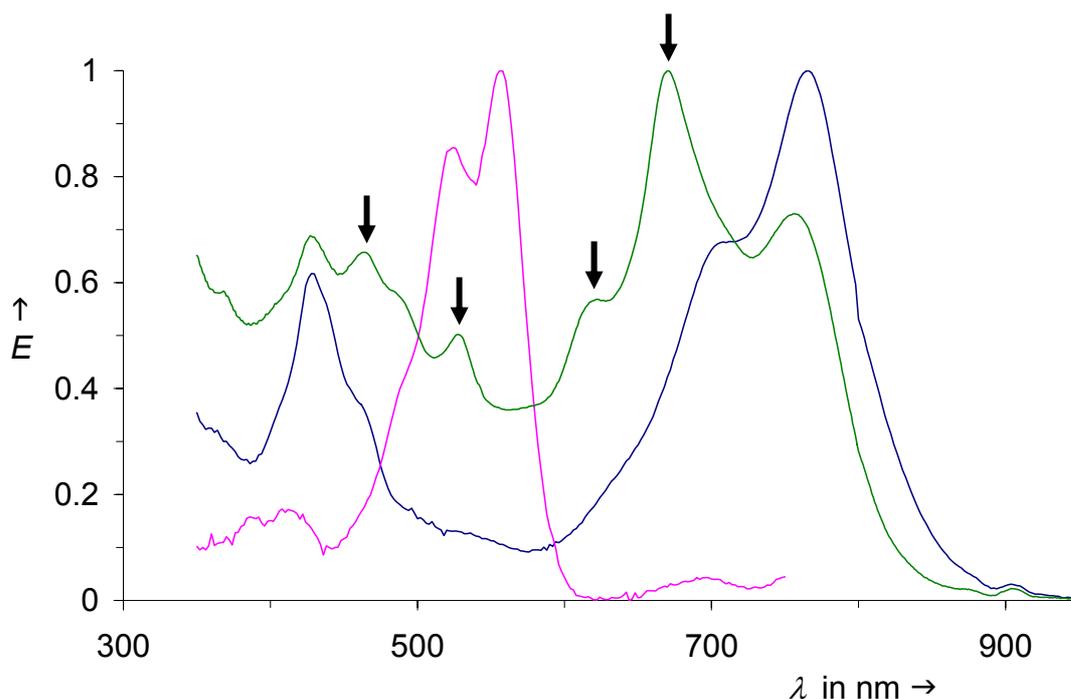


Abbildung 41: UV/Vis-Spektren des Reaktionsgemisches **1a**/DMSO/Natriummethylat (grün), sowie des Farbstoffs **56** gelöst in DMSO (blau) und in DMSO/Essigsäure (pink); die neu entstandenen Absorptionsmaxima sind mit Pfeilen gekennzeichnet

Es wurde eine Probe des blaugrünen Reaktionsgemisches gezogen und von dieser ohne weitere Aufarbeitung ein Absorptionsspektrum aufgenommen (Abbildung 41). Als Referenz dazu diente das Phenol **56** als Lösung in DMSO. Da die Referenz offensichtlich in dem reinen Lösungsmittel nicht als protonierte Form vorlag, wurde die Messlösung zusätzlich mit wenigen Tropfen Eisessig angesäuert. Die Messergebnisse zeigten, dass in dem stark alkalischen Reaktionsgemisch die protonierte Form **56** erwartungsgemäß nicht existent ist, aber das Phenolat-Anion **57** als Gemisch mit einer weiteren, langwellig absorbierenden Verbindung detektiert werden kann. Man kann die Entstehung von vier neuen Absorptionsmaxima bei 464, 528, 622 und 670 nm erkennen. Solche großen bathochromen Shifts der Absorption können nur durch den Angriff eines Donors auf den Kern des Chromophores erklärt werden. Mögliche Nucleophile sind aufgrund der Reaktionsbedingungen zum einen das Methoxylat und zum anderen ein Sauerstoff-Donor-Derivat des Dimethylsulfoxides. Aufgrund der elektronenarmen aromatischen Struktur des Eduktes und des angenommenen Mechanismus kann eine Zwischenstufe analog eines Meisenheimer-Komplexes angenommen werden, die als reversibles Intermediat während der Reaktion gebildet wird und schließlich durch Oxidation an Luftsauerstoff zum Endprodukt weiterreagieren kann.⁷⁴

4 Kurzwellige Verschiebung der Absorption durch Erweiterung des Aromatischen Systems

4.1 *N,N',N''*-Substituierte Benzo[ghi]perylentrisimide

Um das Farbspektrum der einsetzbaren Edukte auch um den kurzwelligen Bereich zu erweitern, wurden Synthesen von Farbstoffen mit einer hypsochrom verschobenen Absorption durchgeführt. Die Substitution des Perylenkerns mit elektronenziehenden Substituenten brachte dabei nicht den gewünschten Erfolg und war zudem schwer zu kontrollieren (siehe Abschnitt B.1.3.2). Cyano-Gruppen beispielsweise bewirken einen geringfügigen bathochromen Shift der Absorption, während eine Nitrierung auf die Lage der Absorptionsbanden keinen Effekt ausübt und zusätzlich noch die Fluoreszenz löscht.⁷⁵ Daneben verminderte jeder weitere Substituent die Elektronendichte des aromatischen Systems, so dass ungewollt mehrfache Substitutionen eintreten können und so schwer trennbare Substanzgemische erhalten werden.

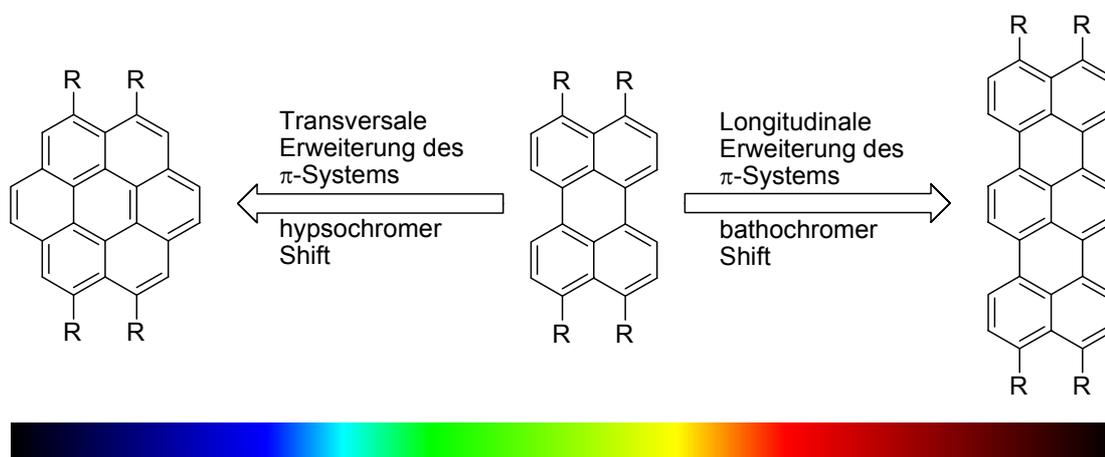


Abbildung 42: Gezielte Absorptionssteuerung durch Variationen des aromatischen Rylen-Systems

Zur Synthese von stabilen, kurzwellig absorbierenden Farbstoffen wurde daher ein alternatives Strukturelement ausgesucht. Analog einer [4+2]-Cycloaddition führte die Reaktion von Perylen, als elektronenreiches polycyclisches Dien, mit dem elektronenarmen Dienophil Maleinsäureanhydrid in Gegenwart einer oxidierenden Komponente zur Bildung des Monoadditionsproduktes, Benzo[ghi]perylendicarbonsäureanhydrid.⁷⁶ Die Bildung des zweifachen Additionsproduktes konnte dabei nicht beobachtet werden. Die Absorptionsverschiebung durch die Erweiterung des Aromaten ist rein qualitativ nach dem Konzept von Clar anhand der maximalen Anzahl von vollständigen Elektronensextetts erklärbar.

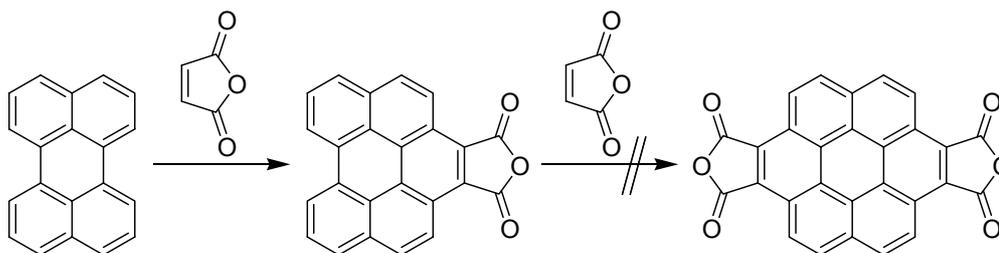


Abbildung 43: Synthese von Benzo[ghi]peryleneanhydrid

Diese benzogenen Diels-Alder-Reaktionen, die in der Literatur auch als Clar-Reaktionen⁷⁷ bekannt sind, konnten erfolgreich auf Perylenbisimide übertragen werden.^{75,78} Die Umsetzung von aliphatisch und aromatisch substituierten Perylenbismiden in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid mit *p*-Chloranil als Oxidationsmittel führte zur Bildung der Benzo[ghi]perylene **58**, **59** und **60**. Es wurde dabei festgestellt, dass *N,N*-Bis-(1-nonyldecyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) trotz des stärksten induktiven Effektes durch die langen Alkylreste auf den Perylenkern nur die geringste Reaktivität zeigte und **59** nur in Spuren gebildet wurde. Es wurde daher für weitere Synthesen nicht eingesetzt. **58** nahm bezüglich der Ausbeute und der Löslichkeit eine Mittelstellung ein und ist daher bevorzugt für die weiteren Synthesen bevorzugt verwendet worden.

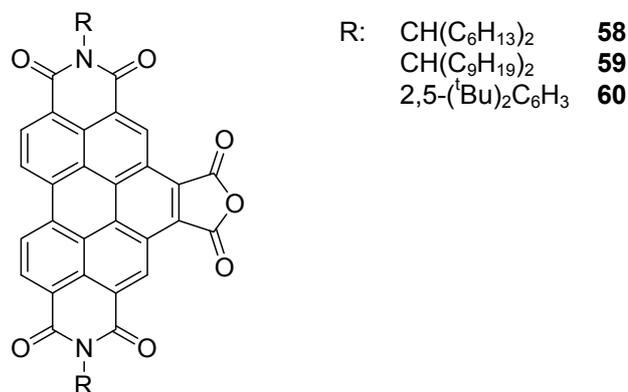


Abbildung 44: Benzo[ghi]perylene **58**, **59** und **60**

Die Benzo[ghi]perylene wurden anschließend zu Fünfring-Imiden funktionalisiert. Für solche Verbindungen besteht durchaus ein aktuelles Interesse für analytische, technische oder industrielle Anwendungen. So wurden solche Farbstoffe biochemisch als DNS-Marker, als Haarfärbemittel in der Kosmetikindustrie oder als diskotische Flüssigkristalle in Solarzellen eingesetzt.^{79,80,81,82} Speziell für diese Arbeit sollten wiederum neue Farbstoffe als Substrate für Kupplungsreaktionen hergestellt werden.

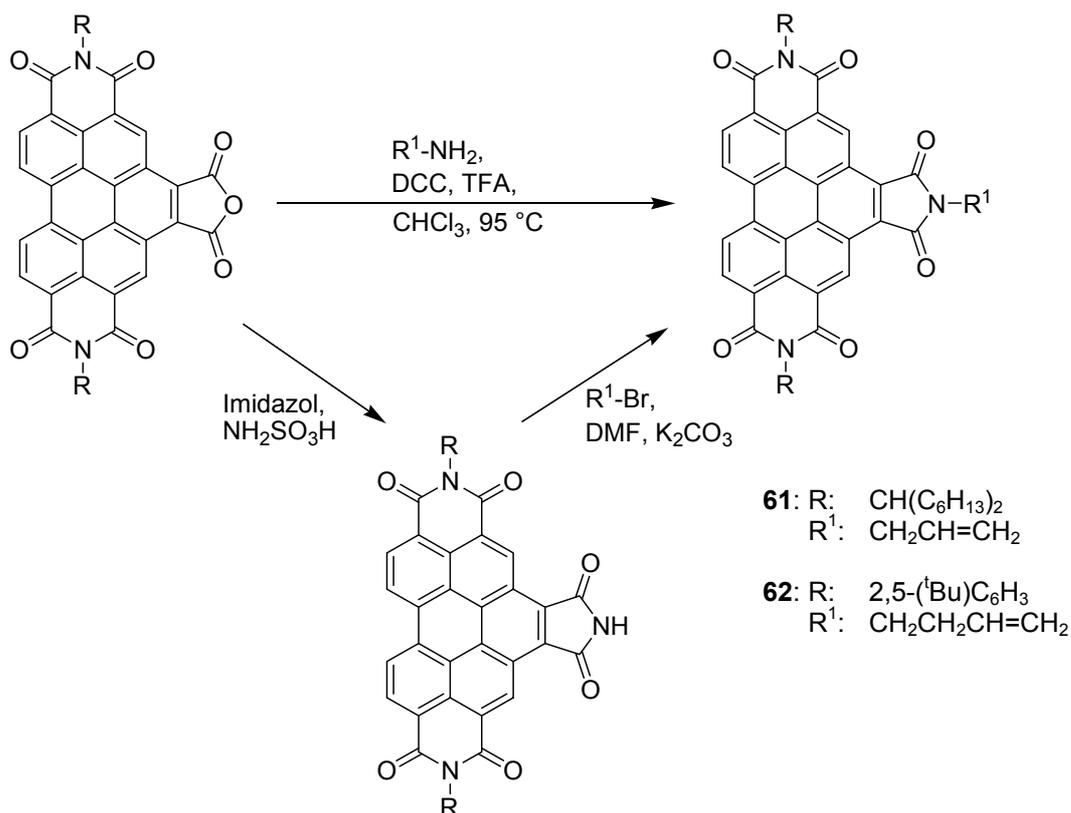


Abbildung 45: Zwei unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung von Benzo[ghi]trisimiden ausgehend von dem Anhydriden **58** und **60**

In älteren Arbeiten wurde das Anhydrid **58** stets mit Amidosulfonsäure zum unsubstituierten NH-Imid kondensiert und anschließend in einer nucleophilen Substitution mit Alkylbromiden zu den Produkten umgesetzt. Über diesen Weg wurde Farbstoff **61** ebenfalls hergestellt, aber in der Literatur nur ungenügend charakterisiert.⁸⁰ In dieser Arbeit wurde als alternative Syntheseroute die direkte Kondensation von **58** und **60** mit aliphatischen Aminen durchgeführt. Diese Reaktionsführung wurde bereits bei der Umsetzung des Benzo[ghi]peryleneanhydrides mit 2,5-Di-*tert*-butylphenylamin mit akzeptablen Ausbeuten beschrieben. Dazu wurden die Anhydride in Chloroform gelöst und zusammen mit den Aminen und dem Zusatz von fünf Äquivalenten DCC und einigen Tropfen TFA zu den Produkten umgesetzt. Allylamin wurde dabei als Reinsubstanzen, das But-3-en-1-amin als Hydrochlorid verwendet. Bemerkenswert dabei war die deutlich höhere Ausbeute bei der Verwendung des Hydrochlorids. Offenbar wird die Reaktion durch den Zusatz von Protonen sehr effizient katalysiert, was auch die Kondensation von **58** mit Amidosulfonsäure anschaulich belegt. Während die Synthese mit dem freien Amin den Farbstoff **61** in einer Ausbeute von nur 22 Prozent ergab, wurde **62** durch die Verwendung des Hydrochlorides in 51 Prozent isoliert. Beide Verbindungen (**61** und **62**) wurden als gelbe,

leuchtende Pulver erhalten, die in Lösung mit einer Quantenausbeute von 48 bzw. 49 Prozent im grünen Spektralbereich fluoreszieren.^{XIII}

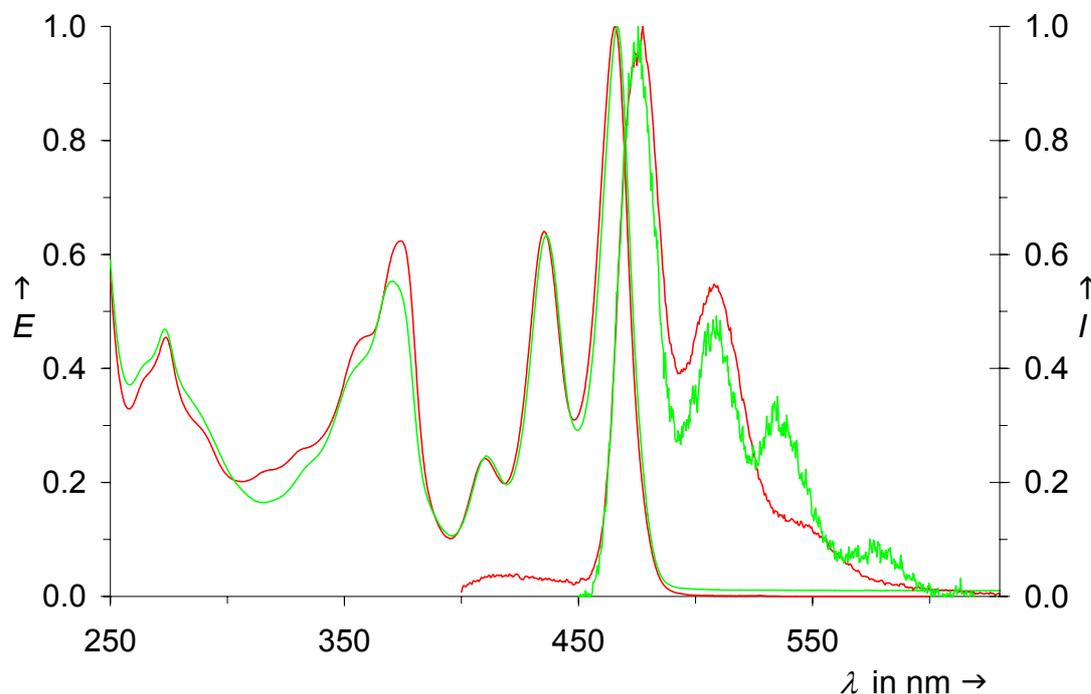


Abbildung 46: UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektrum der Benzo[ghi]perylentrisimide 61 (rote Linien) und 62 (grüne Linien)

Die Absorptionsspektren der beiden Benzo[ghi]perylentrisimide gleichen sich im längerwelligen Bereich des Perylengrundkörpers, zeigen im kurzwelligen Bereich des Spektrums aber untereinander deutliche Abweichungen bezüglich Lage, Struktur und Intensität der Absorptionsbanden. Dies ist weiter nicht verwunderlich, da sich im Gegensatz zu den sechsgliedrigen Imiden an den Stickstoffatomen des Fünfringimides weder im HOMO noch im LUMO Orbitalknoten befinden, und somit das farbgebende System erheblich durch die Substituenten beeinflusst wird. Gleiches gilt für die Fluoreszenzspektren, die sich in der Schwingungsstruktur deutlich unterscheiden.

Die Reaktion von **58** mit 2,2-Dibutylhex-5-enylamin dagegen führte unter identischen Reaktionsbedingungen zur Bildung eines unerwarteten Produktes. Es wurde ebenfalls ein gelber Feststoff erhalten, der aber im Vergleich zu **61** und **62** deutlich schwerer zu reinigen war und einen drastisch niedrigeren Schmelzpunkt von 95 °C aufwies. Die Messdaten der optischen Spektren lieferten Indizien für einen Farbstoff, der zwar aufgrund der hypsochromen Verschiebung offensichtlich noch einen ringerweiterten Perylengrundkörper besitzen musste, das farbgebende System des Chromophors jedoch während der Kondensation stark verändert wurde.

^{XIII} Die Fluoreszenzquantenausbeuten (Φ) der Benzo[ghi]perylentrisimide wurde auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester als Standard mit einer Quantenausbeute von 100 % bezogen.

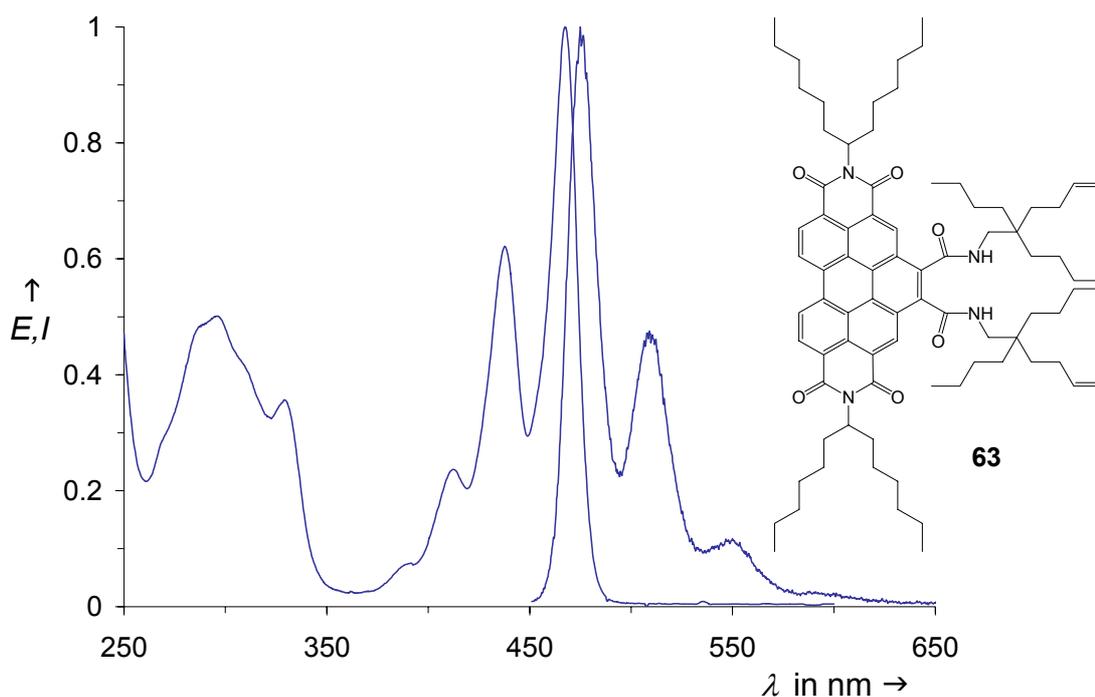


Abbildung 47: Produkt der Kondensation von **58** mit 2,2-Dibutylhex-5-enylamin

Nach Analyse der Schwingungs- und Kernresonanzspektren wurde Verbindung **63** identifiziert und durch hochauflösende Massenspektrometrie verifiziert. Das Absorptionsspektrum ist vergleichbar zu den bekannten Dicarbonsäureestern,⁷⁵ da Amid-Strukturen eine ähnliche Resonanzstabilisierung wie Ester-Funktionen aufweisen und daher einen analogen Effekt auf den Aromaten ausüben. Man erkennt anhand der optischen Banden das typische Schwingungsmuster der Perylenbisimide und zusätzlich eine komplexe Absorption im kurzwelligen Bereich. Der Perylenchromophor wurde somit nur marginal durch das Substitutionsmuster verändert, da die beiden Carbonylgruppen der Amide nicht aktiv in das farbgebende System eingreifen; es ist anzunehmen, dass die Carbonylgruppen orthogonal zu dem aromatischen π -System orientiert sind. Verbindungen analog **63** wurden bisher noch nicht beschrieben, eignen sich aber gerade wegen der möglichen Mehrfach-Funktionalisierung über die Amid-Substituenten als Linkermolekül oder Knotenpunkt.

Analog der Synthesen aus Abschnitt B.1.1 wurde auch der Aufbau von einem Halogenaryl-substituierten Benzo[ghi]perylentrisimid versucht. Nach der säurekatalysierten Reaktion von **58** mit *p*-Bromanilin wurde der Farbstoff **64** als leuchtend oranger Feststoff isoliert. Die Reaktion verlief deutlich besser als die analoge Umsetzung mit Allylamin und ergab **64** in einer akzeptablen Ausbeute von 50 Prozent. In Lösung zeigte das Trisimid das typische Absorptionsspektrum der Benzoperylene (vgl. Abbildung 46), es konnte aber nur eine sehr geringe Fluoreszenzintensität gemessen werden; die Quantenausbeute betrug lediglich 6 Prozent.

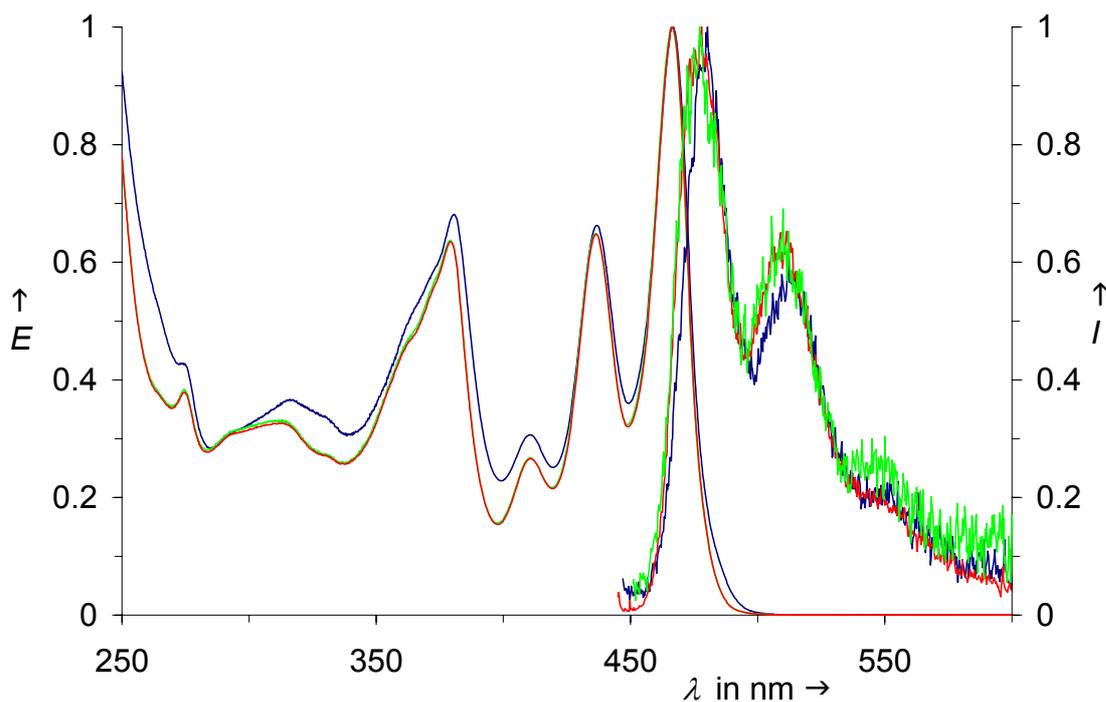
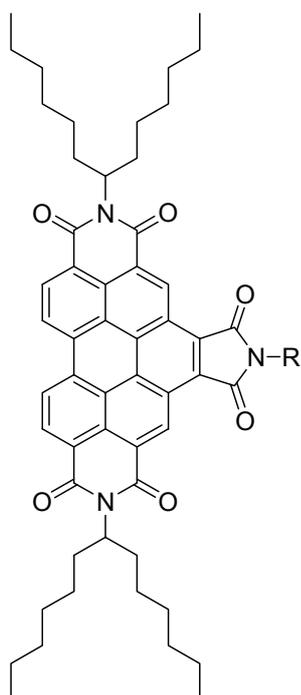


Abbildung 48: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Benzo[ghi]perylene 64 (blaue Linien), 65 (rote Linien) und 66 (grüne Linien)

Da die Substituenten des fünfgliedrigen Imids das Absorptions- und Emissionsverhalten der anellierten Perylene beeinflussen und Schweratome die Fluoreszenz von Farbstoffen durch Intersystem Crossing quenchen können, wurde daher das unsubstituierte Derivat hergestellt und mit den optischen Spektren von **64** verglichen. **65** wurde nach der bereits etablierten Methode synthetisiert und in einer vergleichbaren Ausbeute reinst isoliert. Als alternative Syntheseroute wurde eine Clar-Reaktion von **58** mit *N*-Phenylmaleinimid beschrieben, die in nur einem Schritt das Produkt in guter Ausbeute lieferte.⁸³ Wegen der besseren Reproduzierbarkeit und der Reaktionsführung nahezu ohne Nebenprodukte wurde **58** aber analog dem Brom-Derivat mit Anilin kondensiert. Auch **65** fluoreszierte nur mit einer geringen Intensität und einer Quantenausbeute von moderaten 16 Prozent. Somit konnte eine Fluoreszenzlöschung aufgrund des Brom-Substituenten ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist daher eine strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustandes durch eine offenbar beinahe ungehinderte Rotation des Phenyl-Rings. Um diese Behauptung experimentell zu belegen wurde **58** analog zu den beiden Aryl-substituierten Benzo[ghi]perylenen mit Anilin-2,3,4,5,6-d₅ kondensiert. Farbstoff **66** eignete sich ideal für weitere Untersuchungen, da durch den Wasserstoff-Deuterium-Austausch das Elektronengefüge und die chemischen Eigenschaften des Phenyl-Rings nicht verändert wurden, dennoch aber wegen der in der Theorie kürzeren C–D-Bindungslängen geringfügige strukturelle Abweichungen erwartet werden konnten.



| | R | Ausbeute an isoliertem Material | Φ^{XIII} | R_f^{XIV} |
|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 64 | 4-BrC ₆ H ₄ | 50 | 0.06 | 0.55 |
| 65 | C ₆ H ₅ | 48 | 0.16 | 0.53 |
| 66 | C ₆ D ₅ | 44 | 0.09 | 0.66 |

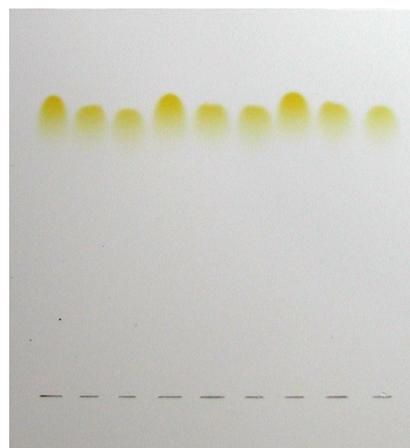


Abbildung 49: Ausbeuten, Quantenausbeuten und R_f -Werte der Benzo[ghi]perylene **64**, **65** und **66**; Dünnschichtchromatogramm der Farbstoffe **65** und **66** in Chloroform über Kieselgel

Bezüglich der Reaktivität wurden keine Besonderheiten durch den Isotopenaustausch festgestellt. Auffällig dagegen waren die ungleichen R_f -Werte von **65** und **66**. Eine derartige Unterscheidbarkeit zwischen zwei an sich chemisch und physikalisch identischen Molekülen war bisher unbekannt. Es zeigten sich zudem Unterschiede im kurzwelligen Bereich der UV/Vis-Absorptionsspektren (Abbildung 48), sowie deutlich unterschiedliche Fluoreszenzquantenausbeuten (Abbildung 49). Diese Daten belegten eindeutig eine Veränderung in der Molekülgeometrie und daher auch des farbgebenden Systems. Um die Strukturen besser untersuchen zu können wurden Kristallisationsversuche der drei Farbstoffe unternommen. Aufgrund der langen Alkylreste konnten aber nur erstarrte Öle und keine Einkristalle erhalten werden. Als vergleichbare Modellsubstanzen mit aromatischen Grundkörpern und fünfgliedrigen Imidgruppen wurden daher im Analogieschluss die Phthalimide **67** und **68** kristallisiert (Abbildung 50) und deren Röntgen-Kristallstrukturen näher untersucht.

^{XIV} Die R_f -Werte wurden auf Kieselgel-Platten mit Toluol als mobile Phase bestimmt. Die Verbindungen wurden jeweils in der Reihenfolge **66**, **65+66** und **65** aufgetragen und diese Cascade dreimal wiederholt.

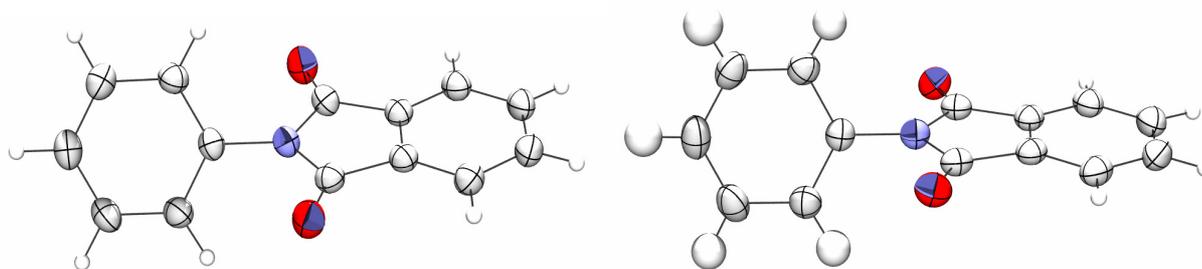


Abbildung 50: Röntgen-Kristallstrukturanalysen von *N*-Phenylphthalimid **67 (li.) und *N*-Phenyl- d_5 -phthalimid **68** (re.)**

Während **67** kommerziell erhältlich war, musste das isotopen-markierte **68** erst durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Anilin-2,3,4,5,6- d_5 hergestellt werden. Auch bei diesen Strukturen wurde ein unterschiedliches Chromatographieverhalten verfolgt, jedoch waren die relativen Unterschiede im Verhältnis zu den Benzoperyltrisimidinen umgekehrt. Die Analyse der C–X-Bindungslängen ergab, wie erwartet, tendenziell niedrigere Werte für das isotopen-markierte Derivat. Die Bindungsabstände innerhalb der Imid-Strukturen waren bei beiden Verbindungen identisch, die Geometrie aber nicht exakt planar. Der Phenylring von **67** war gemittelt mit 57.3° zum Phthalimid-Grundkörper stärker verdreht als der aromatische Substituent von **68** mit 61.2° . Die kleinen Abweichungen führten aber zu einer bemerkenswerten Veränderung in der Kristallstruktur. So kristallisierte **67** in einem orthorhombischen, die deuterierte Verbindung **68** dagegen aufgrund eines um 0.6° vergrößerten β -Winkels in einem monoklinen Kristallsystem. Zudem war die Raumachse *a* von **67** verdoppelt; es wurde daher auch die doppelte Anzahl an Molekülen in der Elementarzelle gefunden.

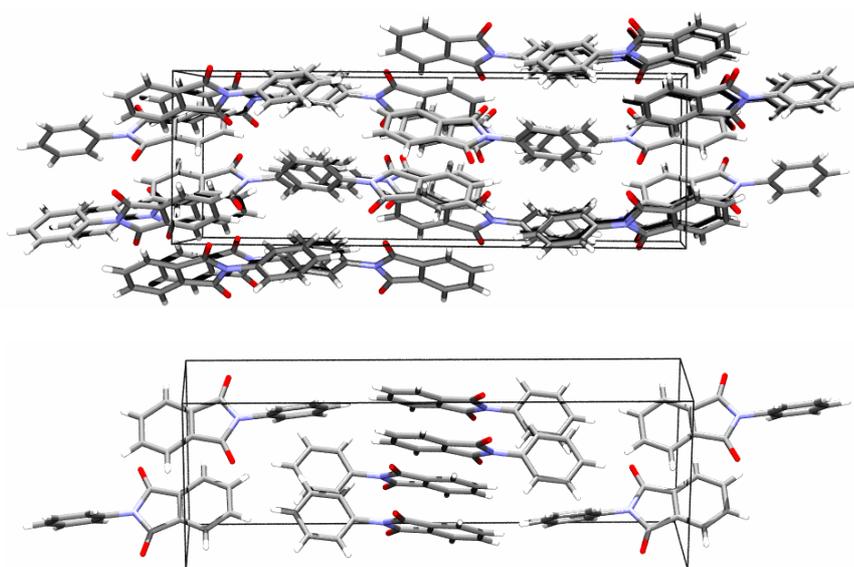


Abbildung 51: Elementarzellen der Phthalimide **67 (oben) und **68** (unten)**

Infolge der nur sehr geringen Unterschiede von **67** und **68** sowohl in der Molekülgeometrie wie auch in der Kristallstruktur wurden Versuche einer epitaktischen Kristallisation unternommen. Es konnten aber trotz wiederholter Versuche keine Mischkristalle oder epitaktische Kristalle der beiden Verbindungen erhalten werden. Differentielle Kalorimetriemessungen belegten zudem eindeutig zwei unterschiedliche Schmelzpunkte, sowie vermutlich eine Phasenumwandlung des schweren Isotops **68** während des Schmelzvorgangs.

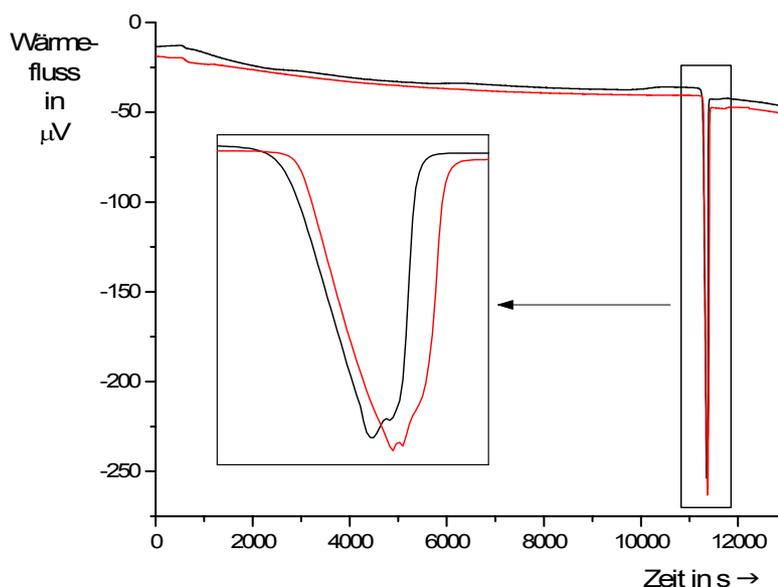


Abbildung 52: DSC-Messkurven der Verbindungen **68** (schwarze Linie) und **67** (rote Linie)

68 schmolz bei 202.8 °C und zeigte nach dem Schmelzen ein zweites Maximum im Wärmeflussdiagramm exakt unterhalb des Schmelzpunktes von **67** bei 203.0 °C. Um die Umwandlung von einem monoklinen in das orthorhombische Kristallsystem experimentell zu bestätigen wurden pulverdiffraktometrische Messungen der beiden Phthalimide, sowie einer zuvor geschmolzenen Probe von **68** durchgeführt.

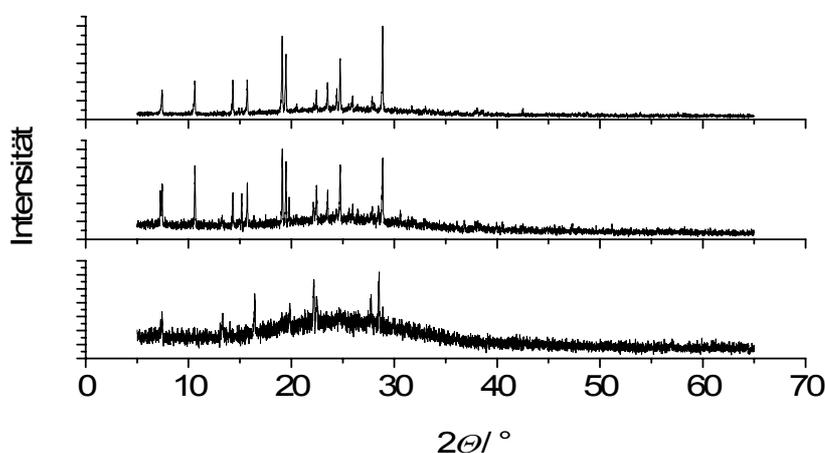


Abbildung 53: Diffraktogramme von **67** (oben), **68** (unten) und geschmolzenem **68** (mitte)

Die Beugungsreflexe der beiden Reinsubstanzen konvenierten sehr gut mit theoretisch berechneten Diagrammen und bestätigten sowohl die Raumgruppen als auch die Gitterparameter der beiden Substanzen.^{XV} Zudem konnte in dem mittleren Diagramm (Abbildung 53) tatsächlich die erfolgte Phasenumwandlung des monoklinen **68** in die orthorhombische Struktur von **67** erfasst werden. Neben wenigen nicht erklärbaren Reflexen, die möglicherweise von thermischen Zersetzungsprodukten während des Schmelzvorgangs stammen können, wurde das vollständige Beugungsmuster von **67** erhalten. Lediglich die Gitterparameter der umgewandelten Phase waren entsprechend der veränderten Bindungslängen geringfügig größer als die Parameter der CH-Verbindung und das Volumen der Elementarzelle war wegen der Verdoppelung der Zellenachse *a* mit 2120.0 \AA^3 mehr als verzweifacht.

Die Messergebnisse der Phthalimide belegen eindeutig die Ausbildung zweier unterschiedlicher Molekülstrukturen, die sich nur durch beträchtliche Energiezufuhr ineinander überführen lassen. Somit können im Analogie-Schluss unterschiedliche und stabile räumliche Substituenten-Anordnungen für die beiden *N*-Aryl-benzo[*ghi*]perylene angenommen werden. Zusätzlich wurden zur Bestimmung der Rotationsbarrieren an den fünfgliedrigen Imiden ¹H-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

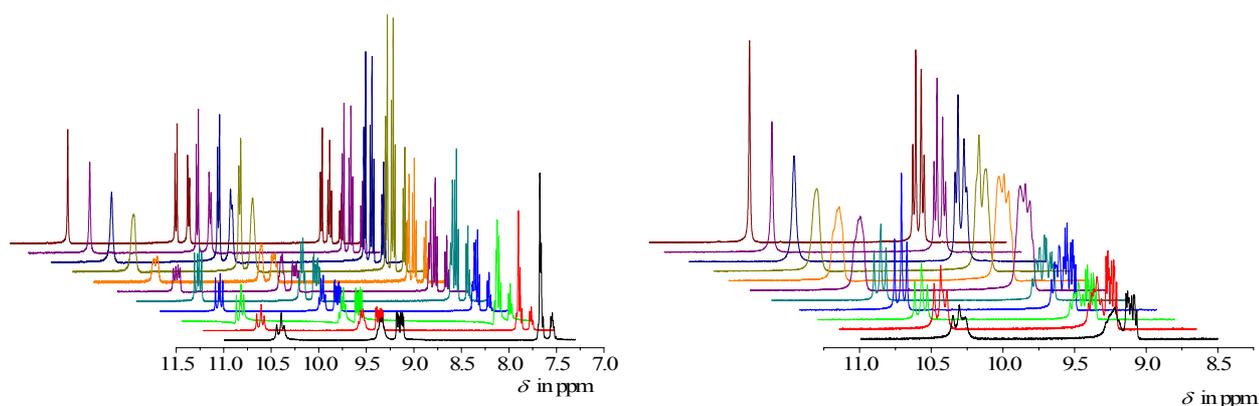


Abbildung 54: Temperaturabhängige Protonen-NMR-Spektren der Verbindungen **65 (li.) und **66** (re.) in Schritten von 10 °C zwischen -50 und +50 °C (von vorne nach hinten)**

Die Spektren wurden in Schritten von je 10 °C in einem Bereich von -50 bis +50 °C aufgenommen. Man erkennt dabei sowohl bei Verbindung **65** als auch bei **66** mit steigender Temperatur eine starke Vereinfachung der Spektren, sodass die bei -50 °C ausgesprochen komplizierten Signale bei der maximalen Temperatur von 50 °C letztlich nach den Multiplizitätsregeln der 1. Ordnung interpretiert werden können. Die Veränderung der Signale kann dabei nicht durch eine schnellere Rotation der Aryl-Substituenten erklärt werden, da die beiden möglichen räumlichen Anordnungen zu identischen Molekül führen. Somit muss die

^{XV} Ich bedanke mich an dieser Stelle bei Herrn Christian Schmolke für seine Zeit und seine Bemühungen.

räumliche Anordnung bzw. die Rotation der beiden Alkyl-Substituenten um die Sechsring-Imidstrukturen für die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen verantwortlich sein. Prinzipiell können dabei schematisch drei mögliche Geometrien der Moleküle formuliert werden (Abbildung 55).

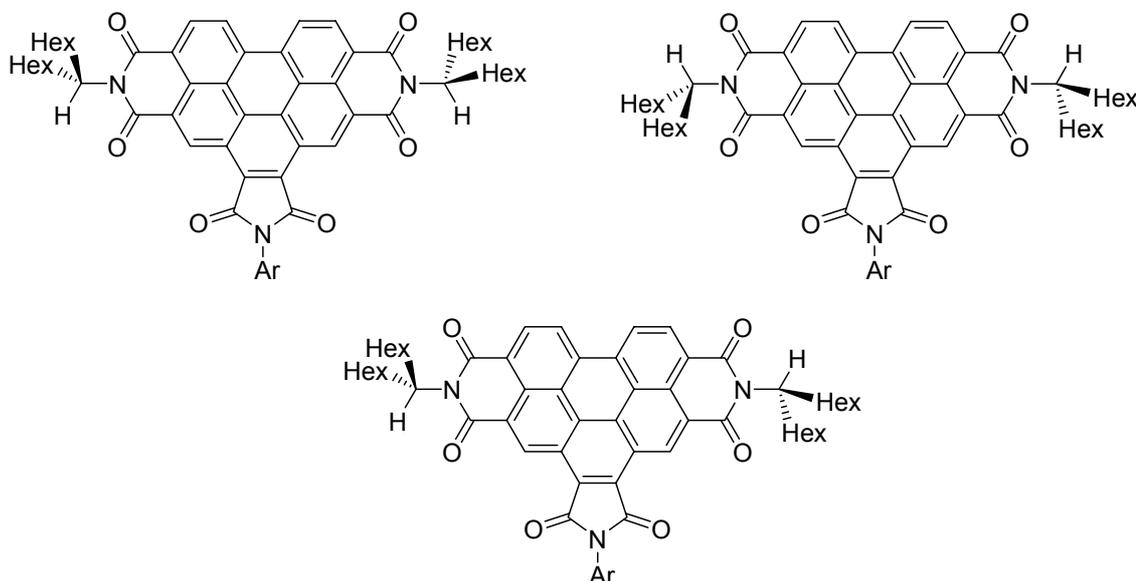


Abbildung 55: Unterschiedliche räumliche Anordnungen der Alkyl-Substituenten der Verbindungen 65 und 66

Der Einfluss der Alkylketten wirkt sich bei Verbindung **65** zudem deutlich auf die Protonen des Phenyl-Substituenten aus. Aber auch bei diesen Spektren lässt sich ein klarer Unterschied zwischen den Verbindungen **65** und **66** aufgrund der unterschiedlichen Koalezenztemperatur erkennen. So erkennt man eine deutliche Strukturierung der einzelnen Signale und damit die stark eingeschränkte Rotation von **65** bereits unterhalb einer Temperatur von $+10\text{ °C}$ (Abbildung 54), hingegen dieser Effekt bei Farbstoff **66** erst unterhalb von -10 °C eintritt.

Es wurde weiterhin untersucht, ob die Rotationsbarriere der Phenyl-Substituenten auch mittels Fluoreszenzspektroskopie beobachtet werden kann. Da die Farbstoffe **64**, **65** und **66** ihre Energie nach der elektronischen Anregung fast vollständig durch den Prozess der Internal Conversion an die Umgebung abgeben, müssten durch die Einschränkung der Rotation höhere Fluoreszenzintensitäten messbar sein. Es wurden daher zwei optische Lösungen angesetzt, deren Fluoreszenzspektren in sukzessiven Schritten von je fünf Grad zwischen $+45\text{ °C}$ auf -20 °C ausgemessen wurden.

Beide Benzo[*ghi*]perylene zeigten einen ähnlichen Effekt. Die Abkühlung der Messlösungen senkte die Häufigkeit des Rotationsvorgangs der Arylreste und resultierte entsprechend auch in einem Anstieg des Fluoreszenzlichtes. Da sich zudem die Emissionsmaxima mit fallender

Temperatur bathochrom verschoben, konnten Aggregationseffekte als Ursache ausgeschlossen werden. Es ergaben sich jedoch auch hier bei genauerer Betrachtung Unterschiede zwischen **65** und seinem schweren Istop **66**. Die Rotverschiebung und die Zunahme der Quantenausbeuten waren bei **66** geringfügig größer und belegten damit ebenfalls die größere räumliche Ausdehnung des C–H-Aromaten.

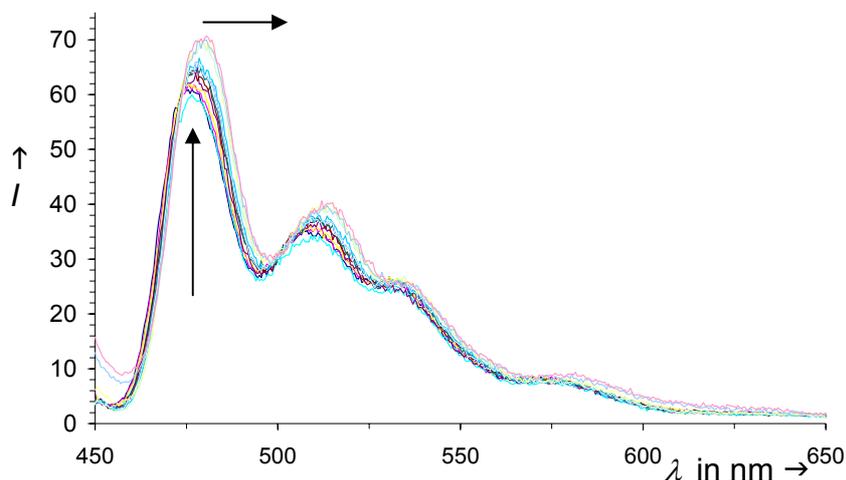


Abbildung 56 Temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen des Farbstoffs 65

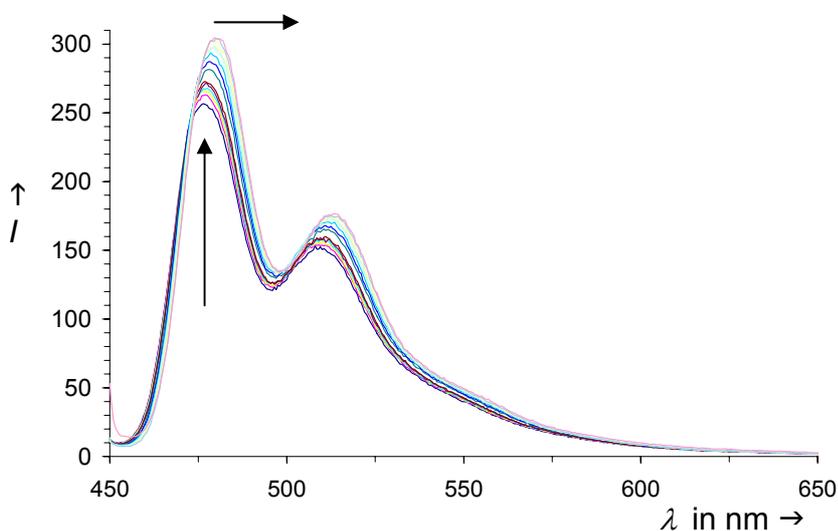


Abbildung 57: Temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen des Farbstoffs 66

Zusammenfassend lassen sich durch die Isotopenmarkierung drei deutliche Unterscheidungsmerkmale zwischen **65** und **66** feststellen. Zum einen zeigte sich ein bisher nicht beschriebener Effekt im Chromatographieverhalten der beiden Farbstoffe. Weiterhin wurden unterschiedliche Quantenausbeuten und zusätzlich in den Spektren von **65** ein weiteres Emissionsmaximum gemessen. Zusammen mit den Erkenntnissen aus den Kernresonanzspektren führt offensichtlich

die überaus geringe Modifikation durch die Deuterium-Isotopenmarkierung aufgrund zweier verschiedener farbgebende Systeme zu deutlich unterscheidbaren Farbstoffmolekülen.

Es konnte insgesamt gezeigt werden, dass der Aufbau von Benzo[*ghi*]peryentrisimiden nicht zwangsläufig analog Abbildung 45 über das NH-Derivat erfolgen muss, sondern eine direkte Kondensation mit den Anhydriden **58** und **60** möglich ist. Die Ausbeuten ließen sich durch Säurekatalyse auf annehmbare Werte steigern, führte aber auch mit dem sterisch anspruchsvollen Amin **5a** zu dem vollkommen unerwarteten Produkt **63**. Die Umsetzung mit aromatischen Aminen verlief ebenfalls gut und ergab Farbstoffe, die eindeutig den Einfluss des Substituenten des Fünfringimides auf den farbgebenden Grundkörper belegten.

4.2 Darstellung von Coronen-Derivaten durch zweifache Clar-Reaktionen

Eine noch stärkere hypsochrome Verschiebung der Absorption erhält man durch die weitere Ausdehnung des aromatischen Systems zum Coronen-Grundkörper. Eine zweifache Clar-Reaktion mit den reaktiveren Maleinimiden konnte im Gegensatz zur Synthese mit Maleinsäureanhydrid (vgl. Abschnitt B.1.4.1) am unsubstituierten Perylen erreicht werden werden.⁸⁴

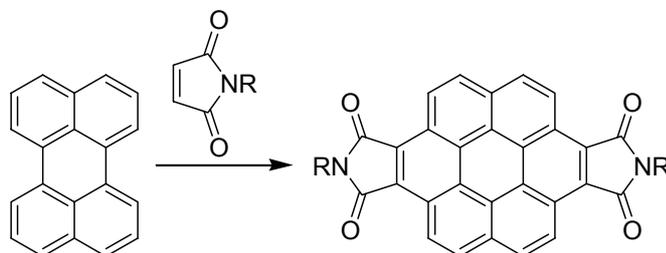


Abbildung 58: Schematische Clar-Coronen-Synthese an Perylen mit Maleinimiden

Bei der Verwendung von Perylenbis(dicarboximiden) als Dienophil konnten jedoch lediglich die Monoadditionsprodukte nach Umsetzungen mit *N*-Alkyl- oder *N*-Aryl-Maleinimiden in Anwesenheit von *p*-Chloranil isoliert werden. Die stark elektronenziehende Wirkung der Imid-Gruppen verschlechterte offensichtlich die Diels-Alder-Reaktivität der Perylenstruktur stark, so dass der zweite Additionsschritt nicht mehr möglich ist. Tetrasubstituierte Coronen-tetra(dicarboximide) wurden daher über diesen Zugangsweg nicht erhalten.

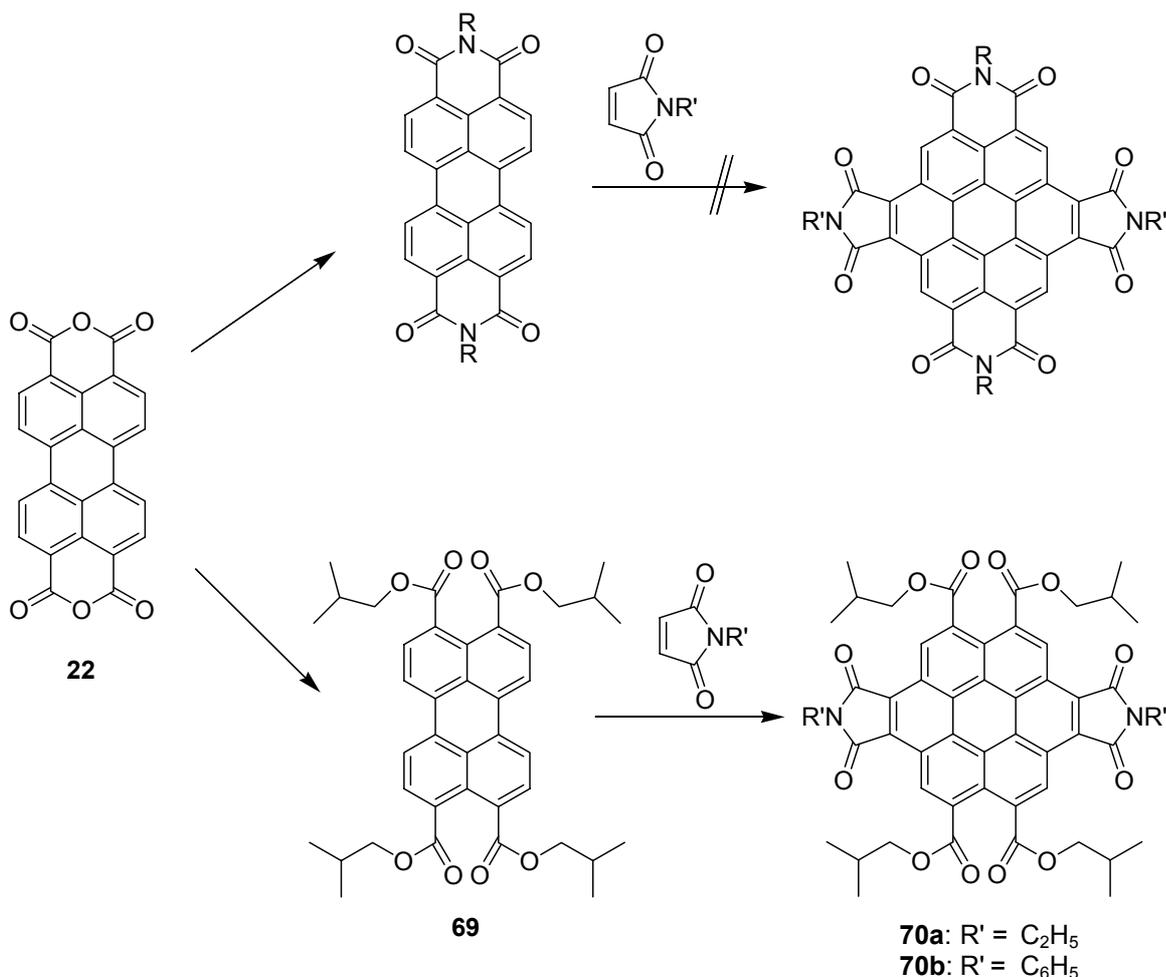


Abbildung 59: Schema der Clar-Coronen-Synthese mit Maleinimiden an Perylentetracarbonsäurederivaten

Eine andere Syntheseroute (siehe Abbildung 59) führt über eine initiale Veresterung des Perylenbisanhydrides zum Perylen-3,4,9,10-tetraalkylester, welcher bezüglich der Reaktivität eine Mittelstellung zwischen dem elektronenreichen und daher reaktivem unsubstituierten Perylen (Abbildung 58) und den elektronenarmen Perylenbis(dicarboximiden) einnimmt. Perylenbisanhydrid wurde dazu verseift und mit 1-Brom-2-methylpropan zu **69** verestert. Der Ester wurde anschließend der zweifachen oxidativen benzogenen Diels-Alder-Reaktion mit Maleinimiden unterworfen. Als Dienophile kamen *N*-Ethylmaleinimid sowie *N*-Phenylmaleinimid zum Einsatz und es wurden so die beiden Coronen-Derivate **70a** und **70b** (Abbildung 60) erhalten. Allerdings waren die Ausbeuten mit 3 (**70a**) bzw. 2 Prozent (**70b**) deutlich kleiner als die beschriebene Vorschrift.⁸⁴ Der gesamte Tetraester **69** wurde jedoch während der Reaktion umgesetzt und konnte nicht zurückgewonnen werden. Obwohl dem Reaktionsgemisch 4-Methoxyphenol als Radikalfänger zugefügt wurde, konnte die störende Polymersiationsreaktion der Maleinimide nicht unterdrückt werden. Das Rohgemisch war ein elastischer Feststoff, der zur Hauptmenge aus einem unlöslichen Material bestand.

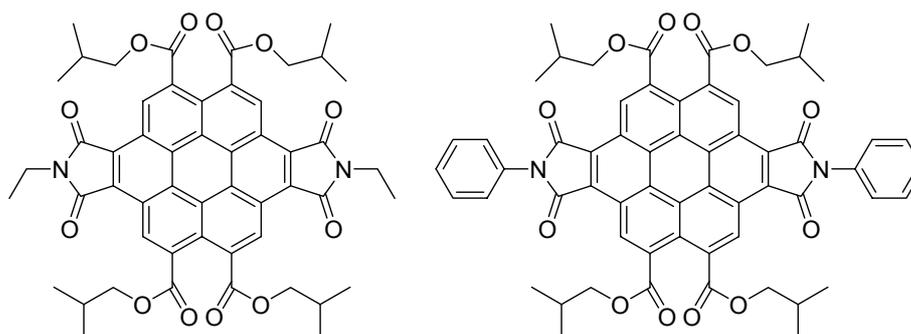


Abbildung 60: Substituierte Coronene-Derivate **70a** und **70b**

70a war trotz seines ausgedehnten aromatischen Grundkörpers immer noch hinreichend gut löslich und konnte daher chromatographisch von den Nebenprodukten und Reagenzien separiert werden. Die Aufarbeitung sowie die Reinigungsschritte waren aber dennoch aufgrund der großen Menge an Nebenprodukten sehr aufwendig. Das Phenyl-Derivat **70b** war dagegen nahezu unlöslich in aller Art von organischen Lösungsmitteln und konnte daher nur extraktiv von Nebenprodukten und Verunreinigungen abgetrennt werden. Beide Coronene wurden schließlich als gelbe Pulver erhalten.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Coronene **70a** und **70b** sind im Vergleich zum Tetraester auffällig weniger strukturiert und deutlich kurzwellig verschoben; das Absorptionsmaximum lag außerhalb des sichtbaren Lichtes bei etwa 350 nm. Beide Verbindungen zeigen zudem keine Fluoreszenz, da die Carbonylgruppen an den fünfgliedrigen Imid-Strukturen nur sehr geringe Rotationsbarrieren für die Substituenten darstellen (siehe Abschnitt B.1.4.1). Die optischen Spektren des Perylentetraesters dagegen ähneln sowohl in der Absorption, wie auch in der Fluoreszenz denen der Perylenbis(dicarboximide). Die Banden sind aufgrund der geringeren Akzeptorwirkung der Estergruppen hypsochrom verschoben, zeigen aber ebenfalls die typische Perylenschwingsstruktur. Lediglich der molare Extinktionskoeffizient ist mit einem Wert von nur $37900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ deutlich geringer als die Bisimide. Die Isobutyl-Substituenten des Esters gehören nicht zum farbgebenden System und konnten daher den Energieverbleib nach der optischen Anregung nicht beeinflussen; **69** fluoreszierte daher im Gegensatz zu den Coronenen im grünen Spektralbereich mit einer Quantenausbeute von annähernd 100 Prozent.

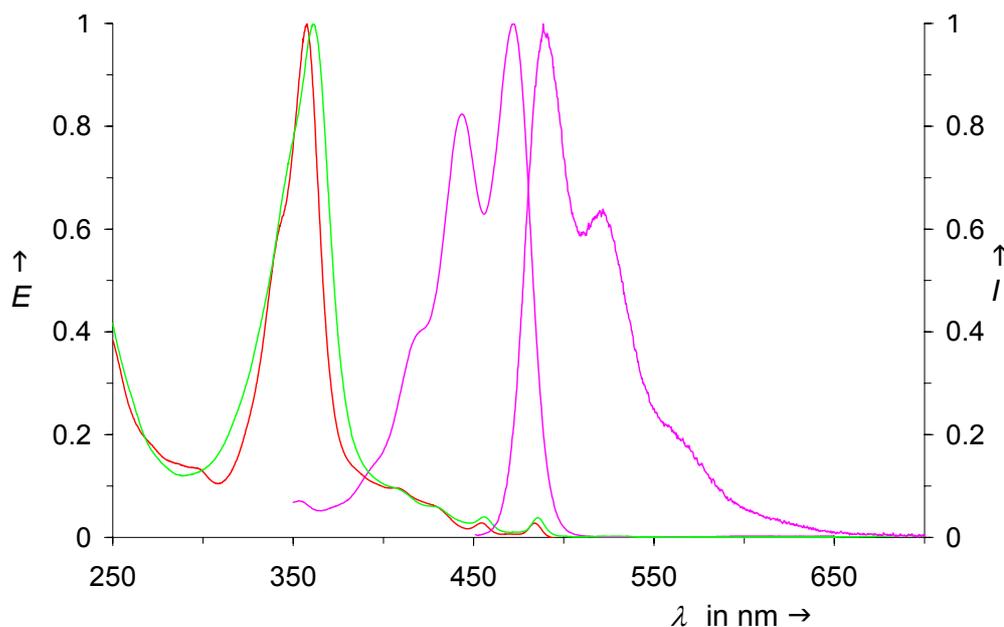


Abbildung 61: UV/Vis-Spektren der Coronene **70a** (rote Linie) und **70b** (grüne Linie); pinke Linien: UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren des Perylen-tetraisobutylesters **69**

Die weitere Umsetzung des Coronens **70a** zum Tetraimid konnte durch eine vorherige Verseifung der Imid-, sowie der Estergruppen und der anschließenden Kondensation mit einem Alkylamin erreicht werden.⁸⁴ Allerdings konnten so nur Tetraimide mit vier gleichen Substituenten generiert werden. Deshalb wurde eine direkte Synthese ausgehend von **70a** zum Tetraimid mit zwei unterschiedlichen Substituenten an den fünf- und sechsgliedrigen Imiden versucht. Nach der Umsetzung von **70a** mit 5-Butylpentylamin in einer Imidazolschmelze und mit 4-Dimethylaminopyridin in angesäuertem Chloroform konnte jedoch keine Produktbildung beobachtet werden.

Die erfolgreiche zweifache Clar-Reaktion am Perylen ist ein wichtiger Beitrag für die Modifikation der Perylenfarbstoffe zu neuen stabilen Chromophoren mit einem stark ausgedehnten Farbsystem. Dennoch hat sich die Darstellung von Coronenen über diese Syntheseroute nicht als praktikabel erwiesen. Nach wie vor konnten Perylenbisimide nicht direkt als Edukte eingesetzt werden, sondern es wurde erst der Tetraester des Perylens benötigt und deshalb in Vorversuchen dargestellt. Des Weiteren gelangen die benzogenen Diels-Alder-Reaktionen nicht mit dem kostengünstigen Dienophil Maleinsäureanhydrid, sondern nur mit den deutlich teureren Maleinimiden. Wegen der geringen Ausbeuten erforderte die Coronensynthese zudem eine erhebliche Menge des Perylenesters **69**. Zusammenfassend konnte experimentell die beschriebene Coronensynthese des Ethyl-Derivates **70a** bestätigt und mit dem Phenylderivat ein stabiler Vertreter als gelbes Pigment auf Coronen-Basis hergestellt und charakterisiert werden.

Zusätzlich zu den Untersuchungen der Clar-Reaktionen konnte der Tetraester **69** nach der chromatographischen Reinigung in Form von glänzenden, orangen Nadeln kristallisiert und die Struktur nach röntgenographischer Messung berechnet werden.

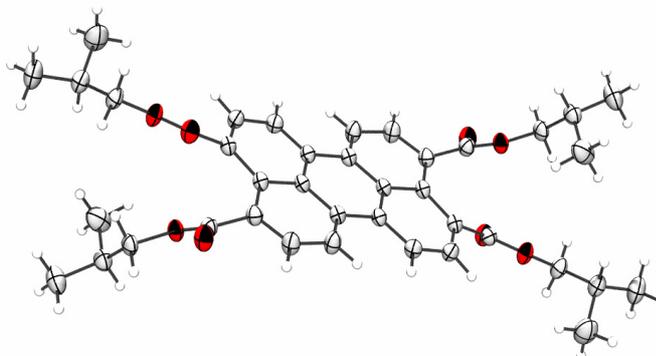


Abbildung 62: Struktur von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetraisobutylester **69 nach Röntgen-Kristallstrukturanalyse**

Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse ergab, dass trotz gegebener Aromatizität der Perylenkörper nicht exakt planar vorliegt, sondern einen Diederwinkel von 4° aufweist. Die Abweichung von der Planarität nimmt durch die sterische Abstoßung der Estergruppen an den Rändern merklich zu. Aufgrund der Punktsymmetrie nehmen je zwei C–C-Bindungen der Esterkohlenstoffatome zum Aromaten einen Winkel von 14° nach oben bzw. 12° nach unten ein. Die Estergruppen selbst sind oberhalb der Ringebene um 30° , unterhalb der Ebene um 40° verdreht.

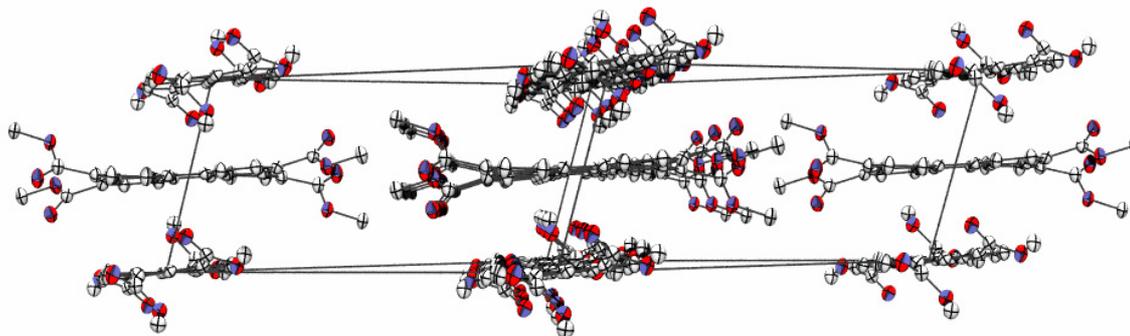


Abbildung 63: Schichten der Kristallstruktur von **69**

Die Perylenkörper bei **69** liegen in Schichten vor, wobei die Aromaten dabei parallel zu den Flächen der Elementarzelle liegen. Die Ausrichtung der Chromophore ist innerhalb einer Schicht identisch, die Orientierung der Chromophore zwischen zwei Schichten aber um 78.6° gedreht.

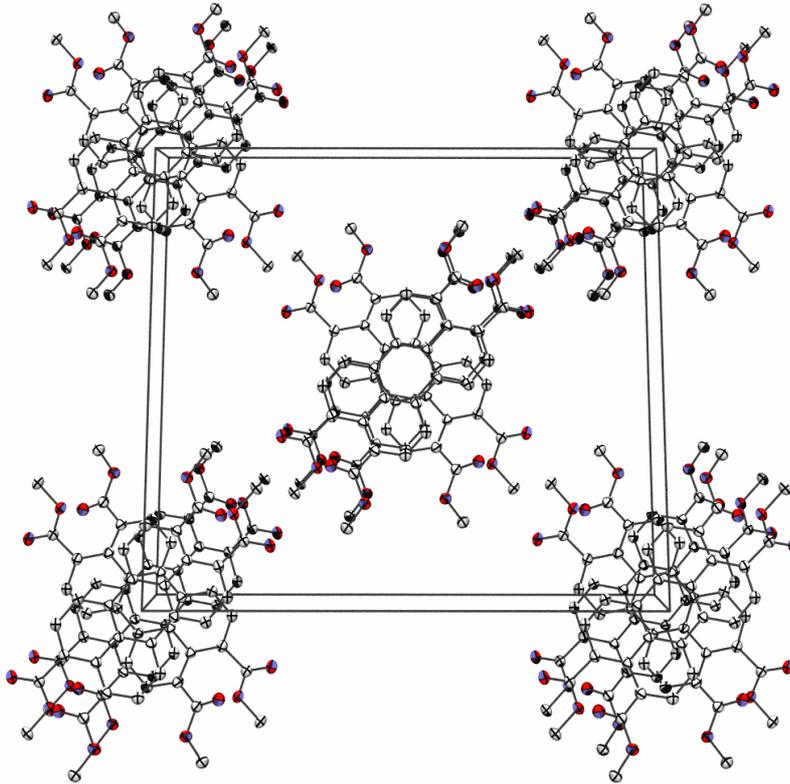


Abbildung 64: Blick entlang der *c*-Achse der Elementarzelle

Die Chromophore liegen röhrenartig übereinander und schichten sich parallel zur *c*-Achse entlang der Kanten und in der Mitte der Elementarzelle. Jede zweite Ebene der AB-Stapelung lässt sich dabei mit der obersten zur Deckung bringen. Die Abstände zwischen den einzelnen Molekülen bzw. den einzelnen Schichten betragen konstant 3,6 Å. Somit ist keine Dimerenbildung erkennbar, aber ein Energieaustausch zwischen den Schichten aufgrund der räumlichen Nähe denkbar.

Die Kristallstruktur des Tetraesters belegt, dass der Perylenchromophor trotz des delokalisierten π -Systems nicht zwangsweise planar ist. Dies kann auch in Abschnitt B.2.1 erkannt werden. Mit **69** wurde ein stabiler und gut kristallisierbarer Farbstoff erhalten, der auch in der Röntgenstruktur die Aggregationstendenz der Perylene durch die dichte Stapelung der Chromophore im Kristallgitter belegt.

5 Langwellige Verschiebung der Absorption durch Modifikation der Dicarboximid-Funktionen

5.1 Monochromophore Bisimidazolo-Perylenimide

Eine weitere Möglichkeit zur gezielten Rotverschiebung der Absorption von **1** ist neben der Kern-Substitution mit starken Donoren die Abwandlung der Akzeptoren des farbgebenden Perylensystems (Siehe Abschnitt B.1.3). Solche Veränderungen am Perylenchromophor wurden bereits beschrieben.^{85,86}

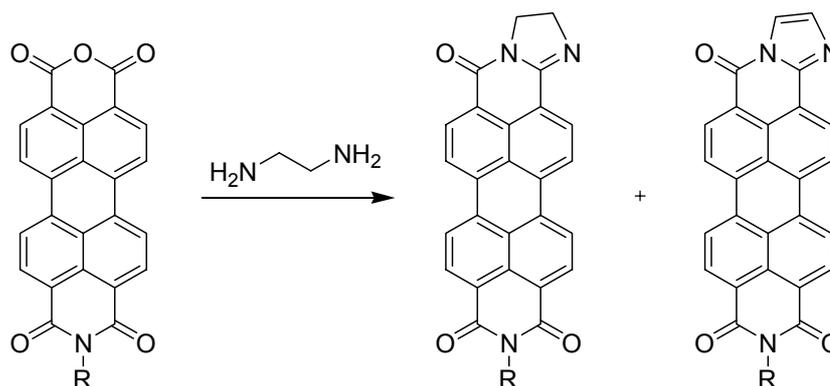


Abbildung 65: Synthese von einfachen Imidazoloperylenimiden

Die Veränderung der funktionellen Gruppen in Abbildung 65 führte zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption und der Fluoreszenz. Als weitere Modellsubstanzen für derart modifizierte und noch längerwellig verschoben absorbierende Farbstoffe wurde das Perylenimidanhydrid **25** mit 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid in Imidazol umgesetzt und ein Gemisch der beiden Bisimidazolo-Perylenfarbstoffe **71a** und **71b** erhalten.

Die Synthese (siehe Abbildung 66) verlief in Analogie zu früheren Arbeiten und ergab ein tiefviolettes Farbstoffgemisch.⁸⁷ Die Optimierung der Ausbeute wurde im Rahmen der Fragestellungen dieser Arbeit nicht weiter forciert. Eine vergleichbare Umsetzung des Bisanhydrides **22** mit dem Tetraaminobenzol in einer Imidazol-Schmelze führte nicht zum Erfolg. Die Bildung des entsprechenden Produktes bzw. Produktgemisches konnte weder durch massenspektrometrische Untersuchungen noch durch eine Derivatisierung mit 1-Nonyldecylamin belegt werden.^{XVI}

^{XVI} Die analytischen Daten der Verbindungen **71a** und **71b** glichen den bereits beschriebenen Daten und wurden hier nicht aufgeführt.

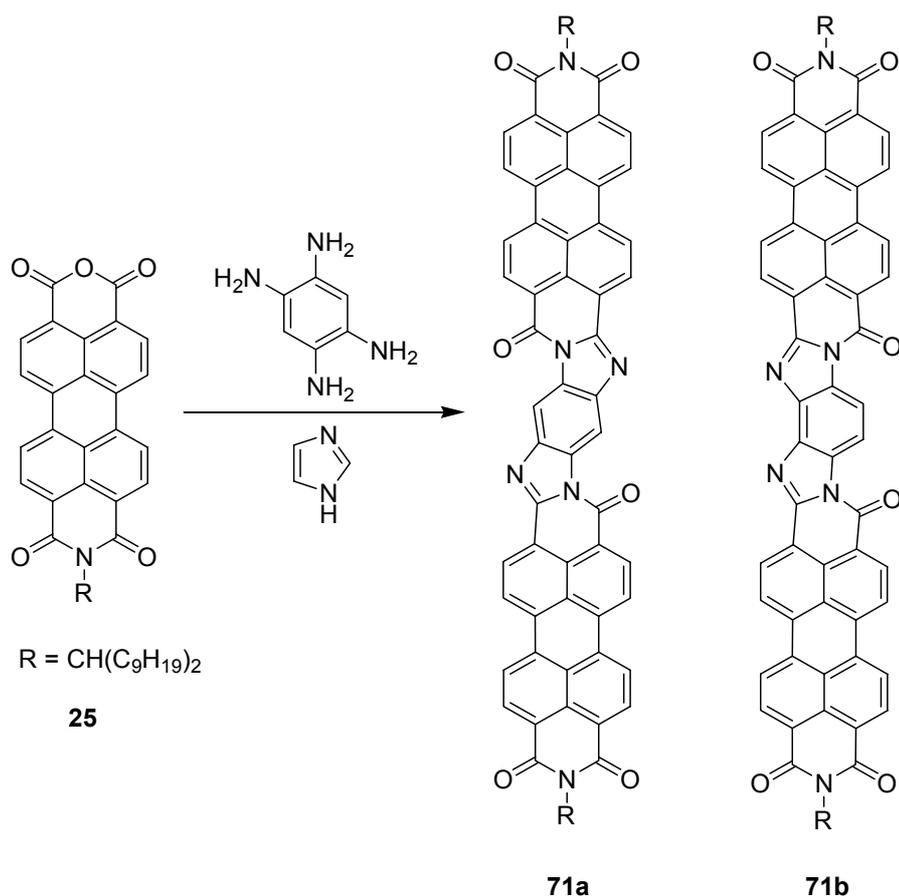
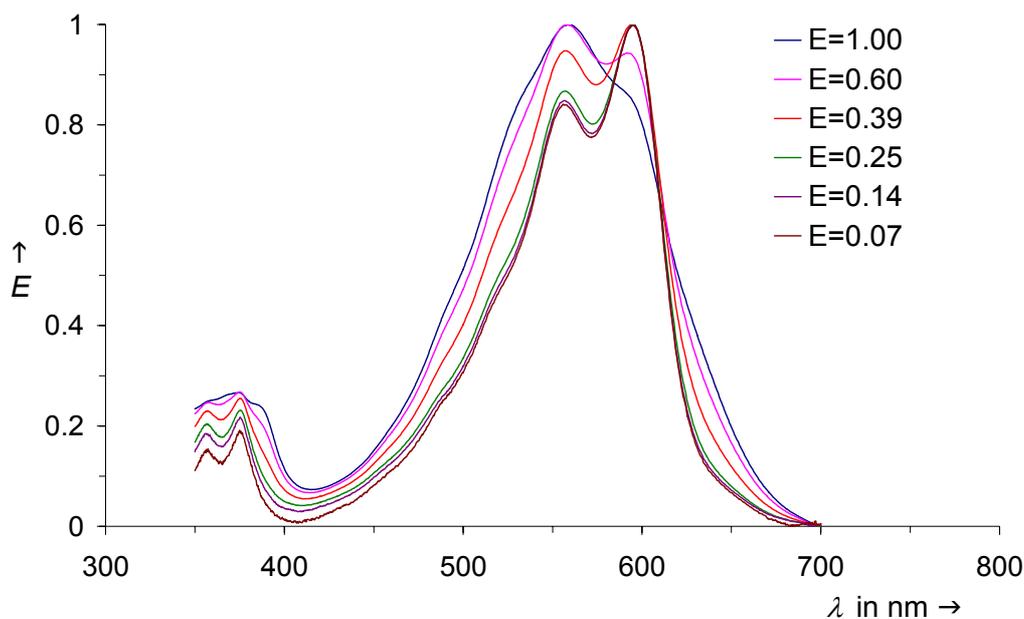
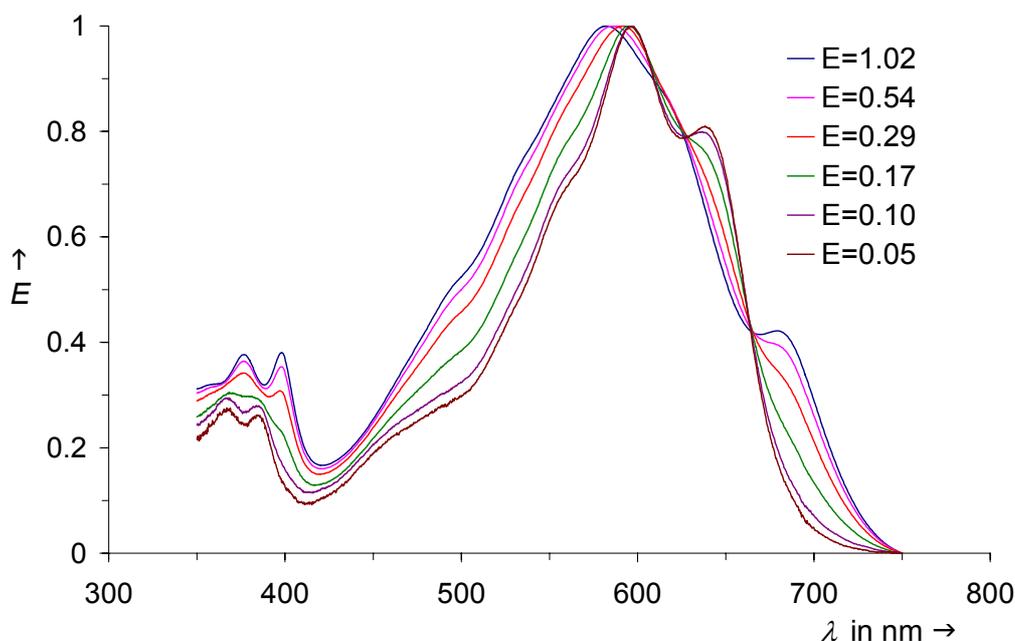


Abbildung 66: Synthese von linear erweiterten, bathochrom absorbierenden Monochromophoren

In den vorangegangenen Arbeiten konnte zwar ein Gemisch der Isomeren analysenrein erhalten werden, jedoch wurde keine vollständige Trennung in die beiden Isomere erreicht. Das wegen des ausgedehnten aromatischen Systems⁷⁷ außerordentlich schwerlösliche Farbstoffgemisch wurde daher mehrfach Säulenchromatographisch über Kieselgel eluiert und somit sukzessive in die beiden Isomeren Monochromophore **71a** und **71b** separiert. Die Strukturen der beiden Produkte konnten aufgrund der mäßigen Löslichkeit nicht mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Es wurde daher das Dipolmoment der beiden Verbindungen kombiniert mit dem Laufverhalten während der Chromatographie zur Identifikation benutzt. **71a**, folgend auch *trans*-BABIP genannt,^{XVII} weist aufgrund des Inversionszentrums eine merklich geringere Polarität auf und wurde daher als erste Fraktion eluiert. **71a** wurde als blauer Feststoff isoliert. Das unsymmetrischere und demzufolge polarere **71b**, folgend als *cis*-BABIP bezeichnet, lief als zweite Fraktion und wurde als violetter Feststoff erhalten. Die beiden linear erweiterten Monochromophore waren in ihrer Absorption stark bathochrom verschoben und zeigten in Lösung trotz der langkettigen Schwabenschwanz-Reste neben der geringen Löslichkeit eine ausgeprägte Aggregationstendenz.

^{XVII} BABIP ≡ Bisamidin-Bisimid-Perylen

Abbildung 67: Verdünnungsreihe *cis*-BABIP (71b) in 1cm KüvettenAbbildung 68: Verdünnungsreihe *trans*-BABIP (71a) in 1cm Küvetten

Es wurde daher von beiden Isomeren je eine Verdünnungsreihe in Chloroform aufgenommen. Mit steigender Konzentration der Farbstoffe wurde zum einen eine Verschiebung der Absorptionsmaxima, zum anderen eine deutliche Abnahme der Strukturierung in den Schwingungsbanden beobachtet. Das Absorptionsmaximum von *cis*-BABIP verschob sich mit höheren Konzentrationen hypsochrom, was auf eine Orientierung der Monochromophore in der Lösung ähnlich zu *H*-Aggregaten deuten kann. Dagegen entstand bei *trans*-BABIP mit steigender Konzentration eine weitere, langwellige Absorptionsbande, welche die Bildung von *J*-Aggregaten in der Lösung deutlich belegt. Messungen mit optischen Dichten unterhalb von $E = 0.07$ bzw. 0.05 cm^{-1} ergaben keine weitere Veränderung der Spektren bezüglich Lage oder

Bandenform und wurden aufgrund des ansteigenden Untergrundrauschens nicht abgebildet. Dies bedeutet, dass unterhalb dieser Konzentrationen die Chromophore nicht aggregierten und die Spektren somit isolierte Moleküle repräsentierten.

Zudem zeigten die Absorptionslinien von **71b** einen, von **71a** sogar drei isosbestische Punkte. Wahrscheinlich konnte wegen der Beteiligung verschiedener Aggregate kein exakter Schnittpunkt bestimmt werden. Die Schwingungsstruktur des Absorptionsspektrums von *cis*-BABIP folgte bei einer Konzentration von $7.26 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($E = 0.07 \text{ cm}^{-1}$) dem typischen Muster der Perylenfarbstoffe.^{XVIII} Im Gegensatz dazu zeigte die Schwingungsstruktur von *trans*-BABIP bei einer Konzentration von $6.49 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($E = 0.05 \text{ cm}^{-1}$) eine umgekehrte und unerwartete Intensitätsverteilung. Die Betonung der hypsochromen Schwingungsbande wird typischerweise auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt.

Die unterschiedlichen Farbeindrücke der beiden Isomere ließen sich weiterhin durch die Fluoreszenz der Verbindungen erklären (Abbildung 69). **71b** wies den typischen kleinen Stokes-Shift der Perylene auf und fluoreszierte daher noch im sichtbaren, roten Spektralbereich. Es resultierte daher zusammen mit der Lichtabsorption insgesamt ein violetter Farbeindruck. Das blaue **71a** fluoresziert im Vergleich dazu deutlich langwelliger und daher nahezu vollständig im NIR-Bereich. Die Fluoreszenz trägt damit nicht zum Farbeindruck bei.

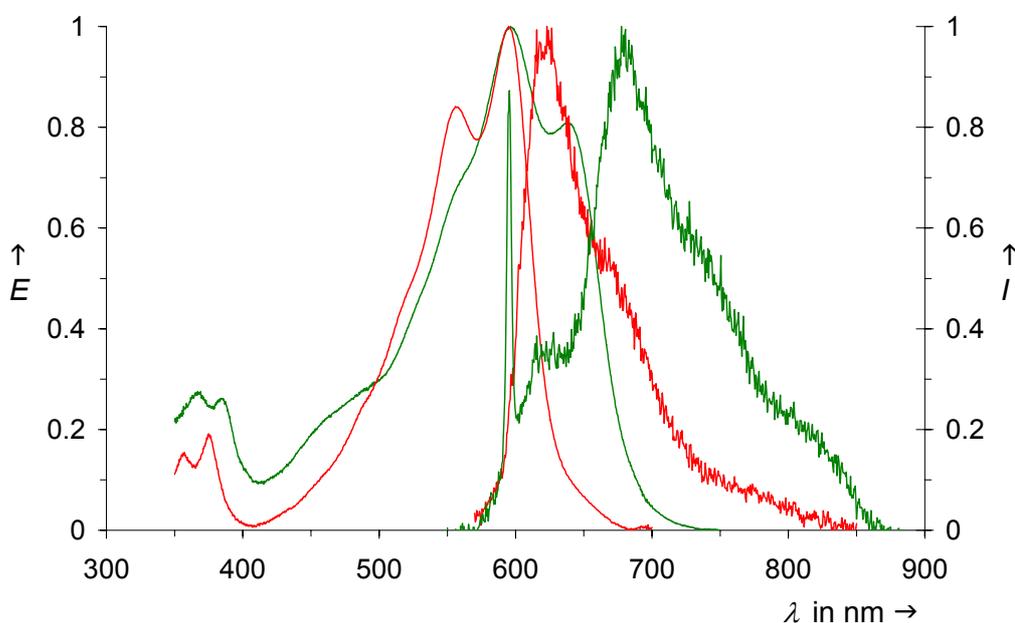


Abbildung 69: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **71b** (rot) und **71a** (grün)

Stabile Farbstoffe mit einer Fluoreszenz im NIR-Bereich sind, wie oben bereits angesprochen, technisch sehr interessant. Jedoch eigneten sich die Benzbisimidazo-Perylenimide aufgrund ihrer

^{XVIII} Die Konzentrationen wurden aus den optischen Dichten nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet.

geringen Löslichkeit und der schwierigen Reinigung nicht für weitere Umsetzungen und Abwandlungen. Es wurden daher keine weiteren Anstrengungen zur Modifikation dieser Farbstoffe unternommen.

5.2 Bichromophore Imidazolo-Perylenimide

Als weitere Modellsubstanz für Benzimidazolo-Perylenimide und als Vergleichssubstanz zu den Benzobisimidazo-Perylenimiden **71a** und **71b** wurde ein kombinierter Bichromophor bestehend aus einem Imidazolo-Perylenimid und einem Perylenbisimid synthetisiert. **2** wurde dazu mit 1,2,4-Triaminobenzol Dihydrochlorid in Imidazol umgesetzt und ein Gemisch bestehend aus zwei Konstitutionsisomeren erhalten. Trotz, im Vergleich zu **71a** und **71b**, nur mit kurzen Schwabenschwanz-Resten substituiert, waren die Bichromophore hinreichend löslich und ließen sich chromatographisch zufriedenstellend in die beiden Verbindungen **72a** und **72b** auftrennen. Die Löslichkeit war dennoch für eine eindeutige Strukturanalyse mittels Protonen-Kernresonanzspektroskopie nicht ausreichend. Es wurde daher analog zu den BABIPs das Laufverhalten auf der Chromatographiesäule zusammen mit dem Dipolmoment der Verbindungen zur Strukturbestimmung benutzt. Der ersten Fraktion wurde daher das unpolare **72a**, der zweiten Fraktion entsprechende das gewinkelte **72b** zugeordnet.

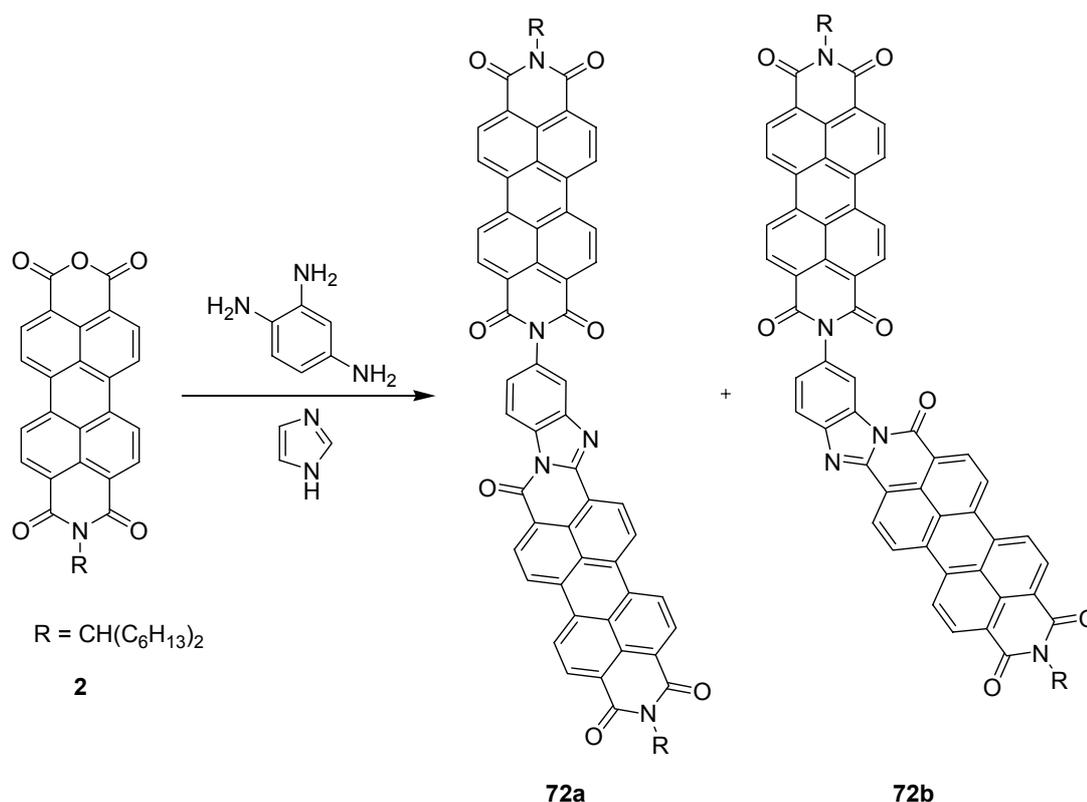


Abbildung 70: Synthese von gemischten Benzimidazolo-Perylenimiden **72a** und **72b**

Während **72a** als rotbrauner und **72b** als violetter Feststoff erhalten wurden, zeigen beide Isomere in Lösung einen sehr ähnlichen Farbeindruck. Die Absorptionsspektren sind nennenswert bathochrom verschoben und zeigen eine bemerkenswerte Abweichung in der Schwingungsstruktur (siehe Abbildung 72). Neben dem typischen Perylenmuster wurde jeweils eine vierte bathochrome Bande detektiert, die ausschlaggebend für den langwelligen Farbeindruck ist. Die Entstehung dieses Maximums kann auf die Überlagerung der beiden Absorptionsspektren der voneinander unabhängigen Chromophore zurückgeführt werden.

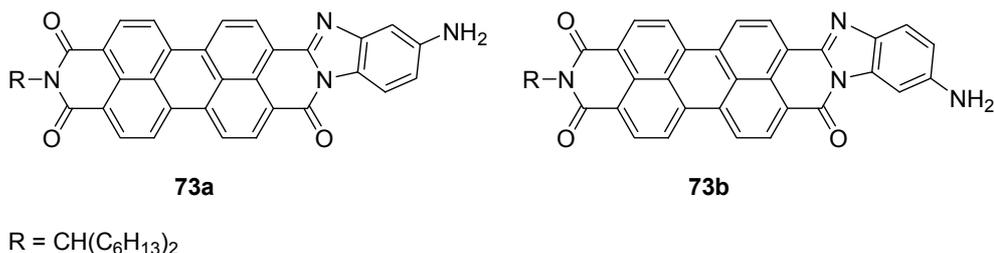


Abbildung 71: Monochromophore Nebenprodukte bei der Synthese von Benzimidazolo-Perylenimiden

Zusätzlich konnten neben den beiden Bichromophoren in Spuren zwei stark gefärbte, monochromophore Verbindungen isoliert werden. Obwohl die Löslichkeiten der beiden Farbstoffe vergleichsweise hoch waren, konnten wegen einer starken Aggregatbildung infolge von H-Brücken zwischen den Amino-Substituenten keine verwertbaren NMR-Spektren erhalten werden. Nach einer massenspektrometrischen Analyse und der Auswertung der optischen Spektren wurden den Verbindungen die Strukturen **73a** und **73b** zugeordnet.

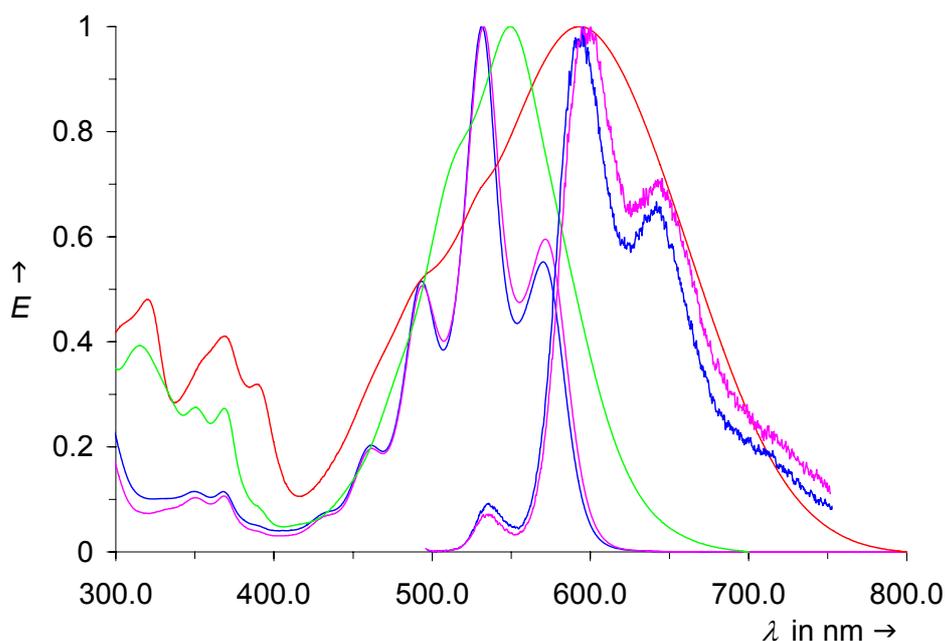


Abbildung 72: UV/Vis-Absorptionsspektren der isomeren Bichromophore 72a (blaue Linien) und b (magenta farbenene Linien), sowie den Monochromophoren 73a (grüne Linien) und b (rote Linien).

Beide Monochromophore sind deutlich bathochrom in ihrer Absorption gegenüber den Bichromophoren verschoben, wobei **73b** aufgrund des Amino-Substituenten in *para*-Stellung zur Imin-Gruppe einen entscheidend stärkeren Einfluss auf die Akzeptorgruppe und damit das farbgebende System ausübt. Es resultiert daraus eine erheblich längerwellige Verschiebung im Vergleich zum konstitutions-isomeren **73a**, dessen Amino-Substituent aufgrund der ungünstigeren *meta*-Stellung eine erheblich geringere Donorwirkung auf das System hat.

Die beiden Bichromophore zeigten in Lösung eine starke rote Fluoreszenz, während von den Monochromophoren keinerlei Emission nach der optischen Anregung gemessen werden konnte. Die Fluoreszenzlöschung steht nach dem Vinylogie-Prinzip⁸⁸ im Einklang mit bekannten *N*-Amino-substituierten Perylenfarbstoffen.⁸⁹ Die Quantenausbeuten betragen 99 % für **72a** bzw. 85 % für **72b**. Ein direkter Vergleich der beiden Bichromophore ergab sowohl bei der Absorption als auch bei der Fluoreszenz erwähnenswerte Abweichungen in den Intensitäten und der Lage der Banden. So war die bathochrome Absorptions- und Fluoreszenzbande von **72a** gegenüber denen von **72b** geringfügig intensitätsschwächer und zudem das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande, sowie das gesamte Fluoreszenzspektrum von **72b** leicht rotverschoben.

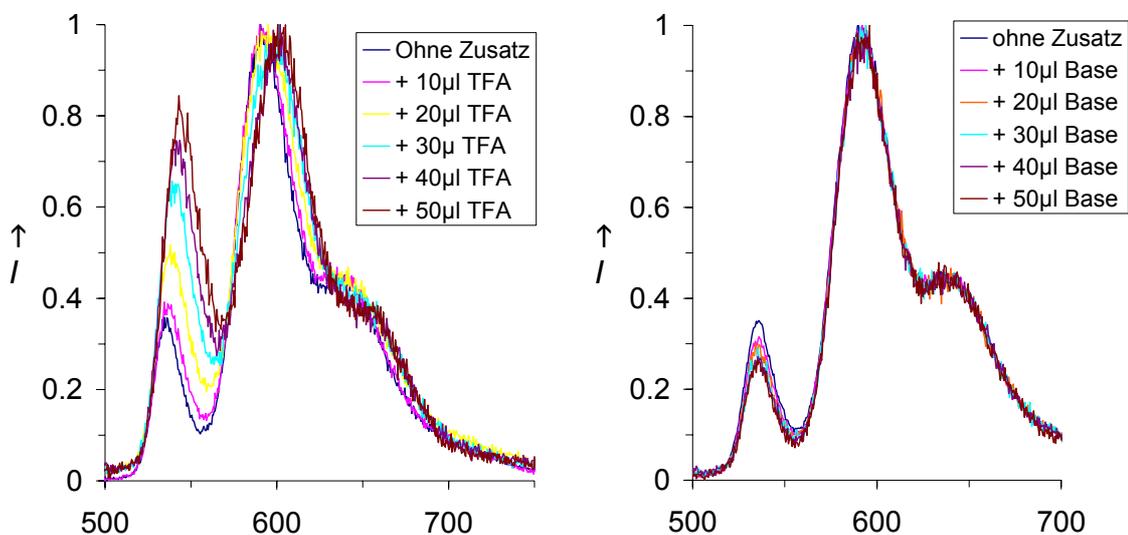


Abbildung 73: Fluoreszenzverhalten von **72a** in basischer (li.) und saurer (re.) Lösung

Bichromophor **72a** zeigte interessanterweise zudem ein unterschiedliches Fluoreszenzverhalten in saurer und in basischer Lösung. Während der Zusatz einer Base nur eine geringfügige Veränderung der kurzwelligsten Emissionsbande bewirkte, führte ein sukzessiver Zusatz der starken Säure TFA zu einem bathochromen Shift des gesamten Fluoreszenzspektrums und einem relativen Intensitätsverlust der längstwelligen Banden. Insgesamt wurde jedoch mit steigendem Säuregehalt eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute festgestellt. Die Veränderungen

kann durch eine Steigerung der Akzeptorstärke aufgrund der Protonierung zum Iminiumion zurückgeführt werden. Das farbgebende System würde sich in diesem Fall der elektronischen Struktur von Perylenbisimiden angleichen, die in diesem Spektralbereich ihr Fluoreszenzmaximum besitzen.

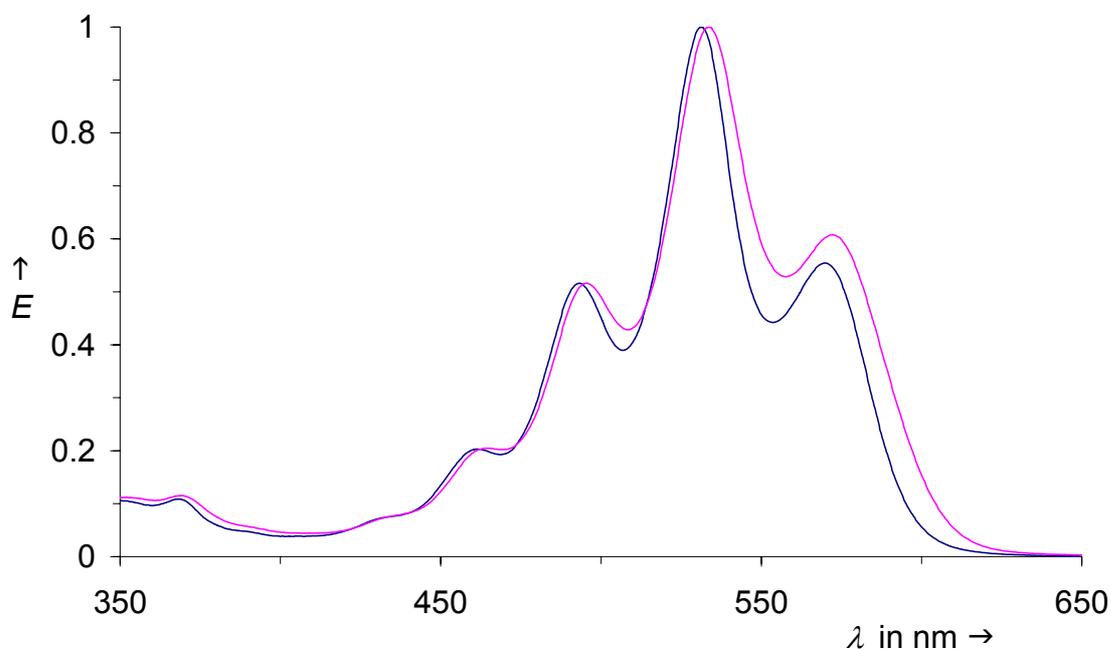


Abbildung 74: Isomerisierung der beiden Bichromophore in saurer Lösung.

Eine andere Erklärung für die Veränderung sowohl der Absorptions- wie auch der Fluoreszenzspektren wäre aber auch eine mögliche Isomerisierung der Struktur **72a** zu dem Bichromophor **72b**. Der Anstieg und die Verschiebung der langstwelligen Absorptionsbande in Abbildung 74 lässt auf die Bildung des zweiten Isomers analog der Spektren aus Abbildung 72 schliessen. Die weitere Erhöhung der Säure-Konzentration führte zur Bildung von Aggregaten in der Messlösung und damit zu nicht verwertbaren Messergebnissen. Eine Langzeitfluoreszenzmessung in angesäuertem Chloroform führte ebenfalls zu einer sukzessiven Veränderung der Spektralbanden von Verbindung **72a** in **72b**. Zusammen mit einem Dünnschichtchromatogramm kann somit eine Isomerisierung infolge der Labilität der Amidgruppen in saurer Lösung angenommen werden.

6 Darstellung von Siebenring-Dicarboximid-Strukturen

In bisherigen Arbeiten wurden Fluoreszenzfarbstoffe mit fünf- und sechsgliedrigen Imid-Strukturen gut untersucht.^{9,20,90} Die entsprechenden Verbindungen mit einer Siebenring-Struktureinheit wurden dagegen in der Literatur bisher noch wenig diskutiert und die Eigenschaften, wie beispielsweise die Photostabilität, noch nicht untersucht.⁹¹ Diese neuen Strukturelemente sollten daher in aromatische Systeme integriert und damit neue Farbstoffsysteme entwickelt werden.

Als Startmaterial für siebengliedrige Mono(dicarboximide) wurde analog der Perylenimidsynthesen das entsprechende Anhydrid in Form von Diphensäureanhydrid bzw. Dibenzo[*c,e*]oxepin-5,7-dion (**74**) eingesetzt. Dieses besitzt einen Grundkörper aus zwei isolierten Benzoleinheiten, so dass eine hinreichende Stabilität gewährleistet war. Zudem ist **74** in einer genügenden Reinheit kommerziell verfügbar. Die typische Kondensationsreaktion des Anhydrids mit 2,5-Di-*tert*-Butylanilin in einer Imidazolschmelze führte allerdings nicht zur Bildung des Produktes **75a**. Dies konnte auch durch den katalytischen Zusatz von Zinkacetat, der Reaktionsführung unter Argon als Inertgasatmosphäre oder durch Variation der Reaktionsparameter, wie Temperatur, Reaktionszeit oder Lösungsmittelmenge, nicht erreicht werden. Die Synthesen wurden daher unter schärferen Reaktionsbedingungen durchgeführt und dafür das Anhydrid zusammen mit einem primären Amin in DMAC aufgeschlemmt und auf 170 °C erhitzt. In dem Rohgemisch wurden mittels Schwingungsspektroskopie eine Säure- und eine Amid-Funktion durch zwei starke Absorptionsbanden bei 1688 und 1621 cm⁻¹ und damit ein offenkettiges Intermediat als Produkt nachgewiesen; die Schwingungsbanden von Siebenring-Imiden liegen typischerweise bei etwa 1650-1660 cm⁻¹.^{XIX} Die Cyclisierung zum Siebenringimid **75a** wurde durch anschließende Behandlung mit siedendem Acetanhydrid erreicht. Die Verwendung von DMF anstelle von DMAC ergab unter den identischen Bedingungen insgesamt eine höhere Gesamtausbeute.

Die Kondensation von **74** mit zwei sekundären Schwalbenschwanzaminen gelang unter den identischen Bedingungen, war jedoch mit in Ausbeuten von nur etwa 5 Prozent nicht effizient. Eine Lewis-saure Katalyse mit Zinkacetat und Titan(IV)chlorid brachte keine merkliche Verbesserung, sondern verhinderte sogar im Gegenzug die Reaktion beinahe vollständig. Dies wurde durch DC-Vergleiche mit einer analogen unkatalysierten Reaktion belegt. Im Gegensatz dazu führte die Katalyse mit aromatischen Stickstoffbasen zu einer gesteigerten Reaktivität und schließlich zu höheren Ausbeuten. Während der Zusatz von Imiadzol oder 3-Picolin einen eher kleinen Effekt bewirkte, konnten nach der mit 20 Molprozent 4-Dimethylaminopyridin

^{XIX} Siehe Experimentelle Daten ab Seite 225.

katalysierten Reaktion die beiden Imide **75b** und **75c** in akzeptablen Ausbeuten von 37 bzw. 54 Prozent reinst isoliert werden.

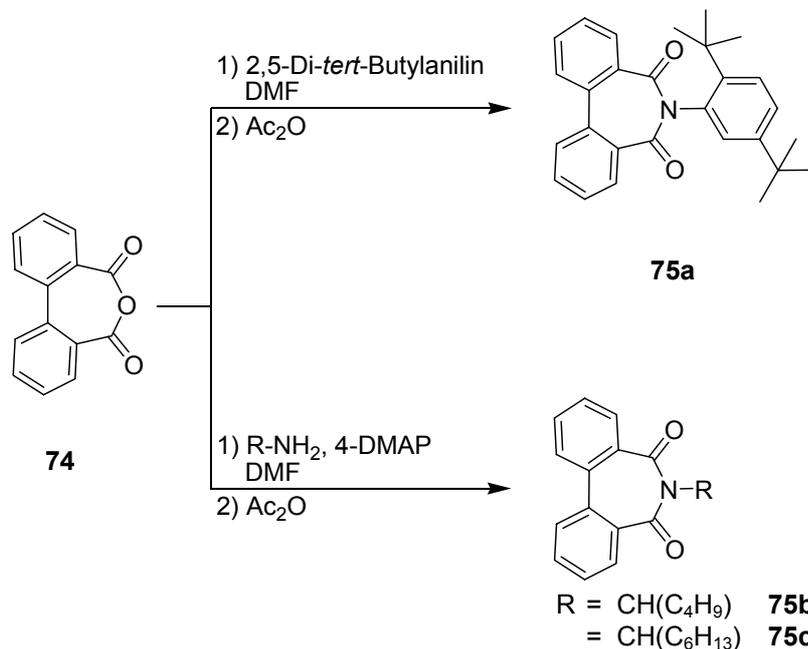


Abbildung 75: Darstellung von siebengliedrigen Mono(dicarboximiden)

Der Aufbau der Siebenring-Imid-Strukturen ergab nur eine geringe Veränderung der Absorptionsspektren (Abbildung 76). Die Substitution mit den Schwabenschwanz-Resten und dem alkylierten Aromaten führte in erster Linie nur zu einer erhöhten Löslichkeit der Biphenyl-Derivate. Die Schwabenschwanzreste üben zudem offensichtlich einen anderen elektronischen Einfluss auf das System aus, da die Absorptionsbanden zu einem intensitätsschwächer und zum zweiten leicht hypsochrom verschoben zu dem vergleichbaren aromatischen Vertreter sind. Im Absorptionsspektrum von **75a** lässt sich auch deutlich ein Phenylring durch eine Schulter in der fallenden Absorptionsbande bei 265 nm erkennen. Für alle drei Verbindungen wurde nur eine sehr geringe Fluoreszenzintensität gemessen; die Quantenausbeute liegt unterhalb von einem Prozent und die Spektren zeigen lediglich ein breites, unstrukturiertes Signal. Aus den optischen Messungen ließ sich somit erkennen, dass durch die Funktionalisierung zur Imid-Gruppe das farbgebende System nicht maßgeblich verändert wurde. Es wurde offensichtlich keine planare Struktur und damit keine Erweiterung des aromatischen Systems mit der Imid-Funktion geschaffen.

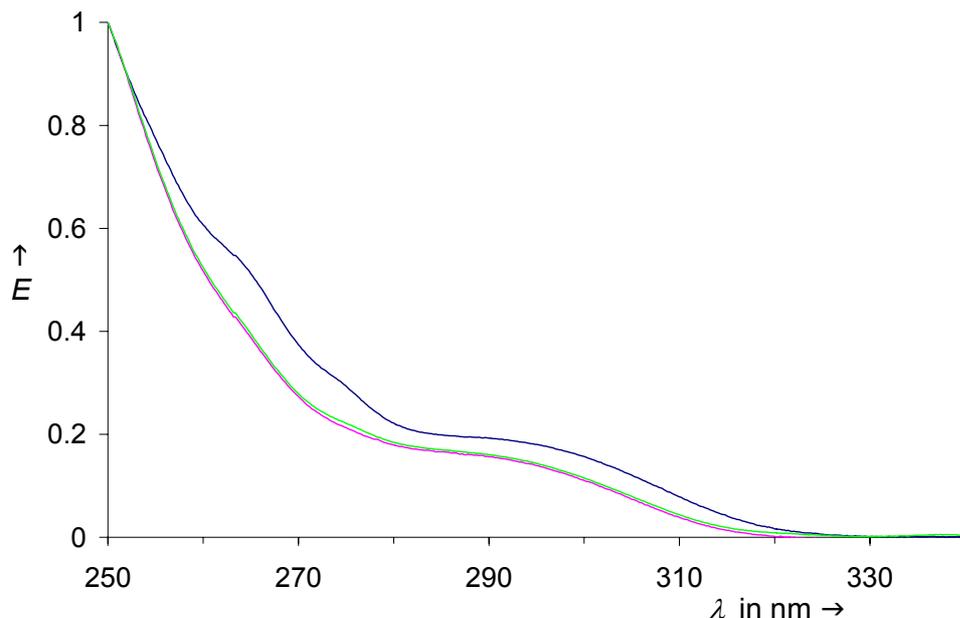


Abbildung 76: UV/Vis-Spektren der Siebenring-Mono(dicarboximid) **75a** (blaue Linie), **75b** (grüne Linie) und **75c** (rote Linie) in Chloroform

Während das langkettige **75c** bei Raumtemperatur als ölige Flüssigkeit vorlag, konnten die beiden anderen Imide kristallisiert und ihre Strukturen röntgenographisch bestimmt werden.

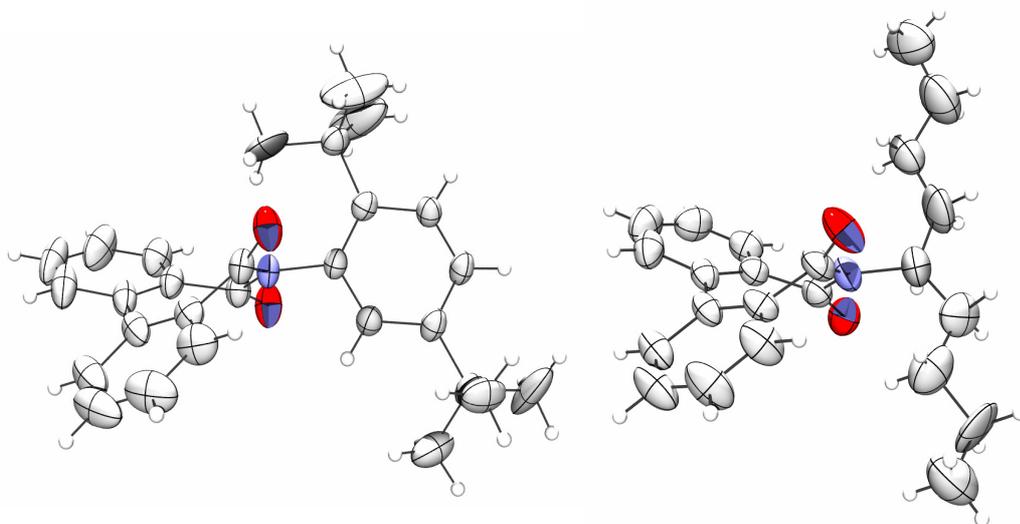


Abbildung 77: Röntgen-Kristallstrukturen von **75a** und **75b**

Die Struktur des aromatisch substituierten **75a** war mit Ausnahme des *N*-Substituenten identisch mit dem aliphatischen Derivat **75b**. Die beiden Ringe des Biphenyls sind um 35.8° zueinander verdreht und die C–C-Einfachbindung mit 1.47 \AA etwas länger als die Bindung innerhalb der Cyclen. Gerade an den äußeren Kohlenstoffatomen sind die beiden Aromaten zu erheblich stärkeren Deformationsschwingungen angeregt. Die Bindungen von den Ringen zu den Carbonyl-Kohlenstoffen sind ebenfalls 1.47 \AA lang und somit deutlich kürzer als normale C–C-

Einfachbindungen. Auffälligerweise sind die Imid-Gruppen weder planar noch symmetrisch. So sind die Carbonyl-Bindungen bezüglich der C–N–C-Ebene um 23 bzw. 17° verdreht und die C–N-Bindungen mit 1.41 bzw. 1.39 Å unterschiedlich lang. Zudem lässt sich anhand der Diederwinkel erkennen, dass nur eine der beiden Amid-ähnlichen Untereinheiten mit der theoretisch planaren Struktur konformiert, die andere aber aufgrund eines Diederwinkels von 31.6° fast nicht mehr durch Resonanz stabilisiert werden kann. Die dadurch insgesamt geschwächte Imidresonanz der siebengliedrigen Ringe erklärt somit die hohe Hydrolyseempfindlichkeit, sowie die geringere Stabilität verglichen mit den Fünf- und Sechsringimiden.

Die *N*-Substituenten dagegen nehmen konform zur Theorie eine möglichst orthogonale Stellung zu der Imid-Gruppe ein. Dabei wurde die rechtwinklige Anordnung an der mehr planaren der beiden Untereinheiten realisiert. Der 2,5-Di-*tert*-butylphenyl-Substituent zeigte weiterhin keine nennenswerten strukturellen Abweichungen von der erwarteten Struktur; es ergab sich lediglich eine Fehlordnung in den *tert*-Butylgruppen. Der sekundäre Schwalbenschwanzrest dagegen weist eine bemerkenswerte Abweichung gegenüber der Theorie auf. Obwohl der zur Imidgruppe α -ständige Kohlenstoff aufgrund von vier Substituenten sp^3 -hybridisiert ist, zeigt die Röntgen-Kristallstrukturanalyse eine nahezu trigonal planare Geometrie dieses C-Atoms. Das Schwingungsellipsoid ist hinreichend klein, so dass eine Fehlordnung des Kristallgitters ausgeschlossen werden kann. Die gemessenen Winkel um das zentrale C-Atom betragen 117, 120 und 123° und das Wasserstoffatom stand mit 91° fast exakt orthogonal zu jedem der drei Substituenten. Ein Strukturelement analog eines „invertierten Kohlenstoffatoms“ wurde somit nicht beobachtet.⁹² Die weiteren C-Atome der Alkylketten waren im Kristall analog einer linearen Kette angeordnet und zeigten zu den Rändern hin größere thermische Schwingungsellipsoide.

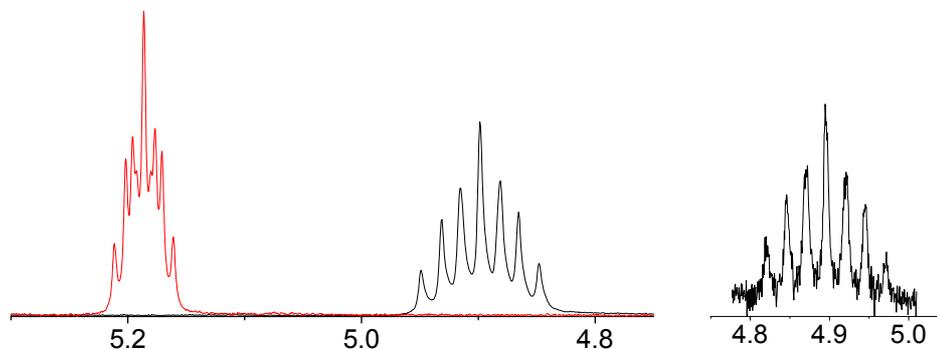


Abbildung 78 links: Signale der Methin-Gruppen von 1a und 75b im Protonen-Kernresonanzspektrum bei einer Messfrequenz von 600 MHz; rechts: 200-MHz-NMR-Messung der Methingruppe von 75b

Eine Abweichung zu den sechsgliedrigen Strukturen zeigte sich weiterhin in den Kernresonanzspektren von **75b** und gilt daher auch für die frei beweglichen Moleküle in Lösung. Das Signal des H-Atoms der Methin-Gruppe war zum einem geringfügig Hochfeld verschoben und besitzt aufgrund von größeren Kopplungskonstanten eine breitere Signalstruktur. Neben der unterschiedlichen chemischen Verschiebung zeigt auch die Multiplizitätsverteilung des Signals eine bemerkenswerte Abweichung zu den vergleichbaren Sechsringimiden. Aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten zwischen den einzelnen Linien ergibt sich das Signal jedoch nicht als Septett (siehe Abbildung 78), sondern als eine Kombination von mehreren Aufspaltungsmustern. Nach der Auswertung der Kopplungskonstanten lässt sich das Signal als Triplet mit einer Konstante von 9.9 Hz und ein Quartett mit einer geringfügig höheren Kopplungskonstante von 10.1 Hz deuten. Die Messung bei einer niederen Frequenz von 200 MHz zeigte nur eine geringe Veränderung der Lage des Signals, aber keine Veränderung des Aufspaltungsmusters bezüglich Form und der relativen Intensitäten der Kopplungskonstanten (Abbildung 78). Eine Kombination aus mehreren Signalen, die bei einer Messfrequenz von 600 MHz zufällig übereinander liegen, kann somit ausgeschlossen werden. Demzufolge muss einzig die Methin-Gruppe für die Form des NMR-Signals verantwortlich sein. Eine eindeutige Interpretation der Signalmultiplizität mit der Struktur der Alkylkette gelingt jedoch nicht. Die Ergebnisse liegen jedoch im völligen Einklang mit den analytischen Daten der Verbindung **75c**, welche exakt dieselben aussergewöhnlichen Eigenschaften der CH-Gruppe in den NMR-Spektren zeigt. Das Signal der Methingruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum ist zudem bei **75b** und **75c** verglichen mit **1a** zu höherem Feld verschoben. Dies belegt zusätzlich den veränderten Einfluss der Siebenring-Imidstruktur auf die Alkyl-Substituenten.

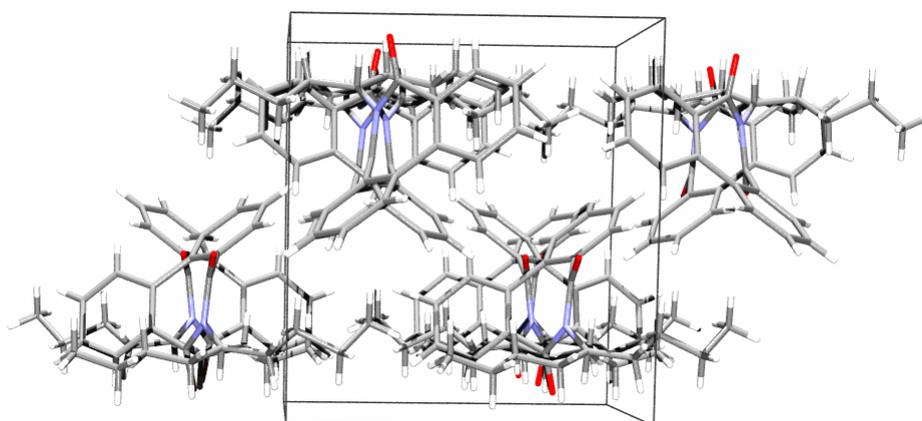


Abbildung 79: Anordnung der Moleküle von **75b** in der Elementarzelle

In der Elementarzelle von **75b** konnte ein schichtartiges Arrangement im Kristallgitter erkannt werden. Die Alkylketten waren zum Rand der Elementarzelle hin orientiert, während die

aromatischen Grundgerüste zwischen den Ebenen angeordnet waren. Die einzelnen Biphenylringe waren dabei in zwei unterschiedlichen Richtungen parallel gestellt. Auch bei dem aromatischen Derivat **75a** wurde eine deutliche Schichtung der aromatischen Systeme erkannt. Zudem wurden die Moleküle in Form von dicht gepackten Stäbchen entlang der *b*-Achse der Elementarzelle ausgerichtet. Die einzelnen Röhren ließen sich dabei entlang der Achsen der Zelle exakt zur Deckung bringen.

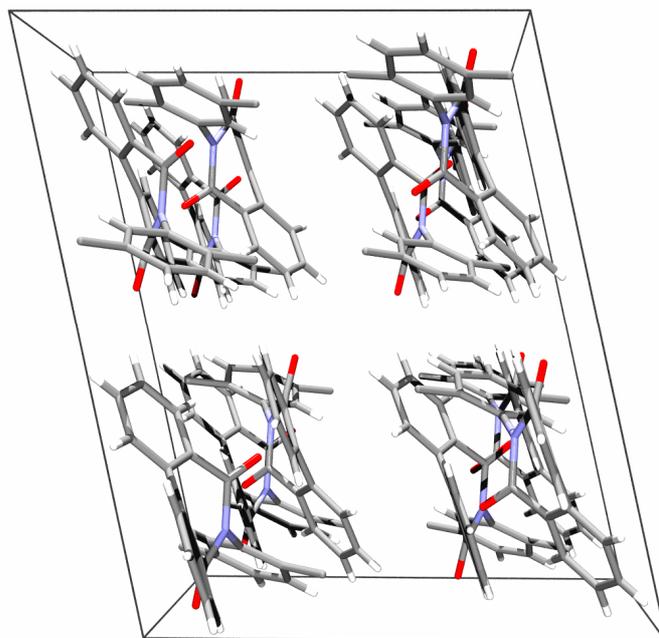


Abbildung 80: Anordnung der Moleküle von 75a im Kristallverband

Die konsequente Weiterentwicklung der bisherigen Ergebnisse war die Synthese der entsprechenden Bis(dicarboximide) mit siebengliedrigen Struktureinheiten. Derartige Strukturen wurden bereits als hydrolyselabile Polymermaterialien beschrieben, wurden aber bisher noch nicht als Farbstoffstrukturen benutzt.⁹¹ Im Gegensatz zum vorigen Abschnitt waren die hierfür benötigten Edukte jedoch nicht käuflich, sondern mussten erst in Vorversuchen hergestellt werden.

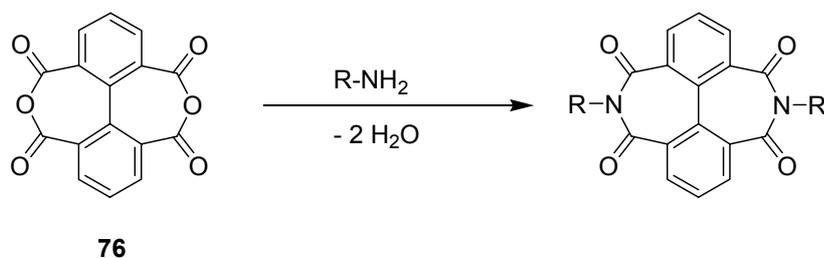


Abbildung 81: Allgemeines Reaktionsschema der Kondensationen von 5,11-Bis-(Alkyl/Aryl)-5,11-diaza-dibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraonen **76**

Als Ausgangsmaterial wurde Pyren verwendet, das durch Oxidation und anschließender Dehydratisierung zu **76** umgesetzt werden sollte. Die Oxidationen von Pyren mit Ruthenium(III)chlorid und Natriumperiodat im 2-Phasen-Gemisch,⁹³ in essigsaurer Perhydrol-Lösung⁹⁴ und Kaliumpermanganat in Methylenchlorid führten aber nicht zum Erfolg.⁹⁵ Es wurde daher als weitere Variante eine Ozonolyse mit folgender oxidativen Aufarbeitung durchgeführt.⁹⁶

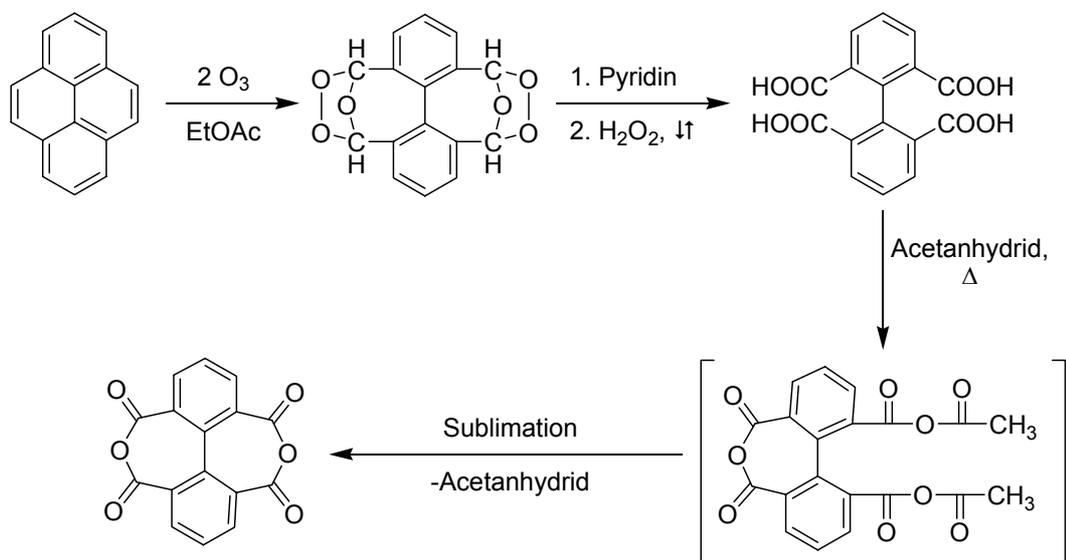


Abbildung 82: Publizierter Reaktionsmechanismus der ozonolytischen Oxidation von Pyren zu 5,11-Dioxadibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon **76**

Pyren wurde dazu in Lösung mit Ozon umgesetzt, das Diozonid anschließend mit Pyridin zerstört und mit Wasserstoffperoxid in saurer Lösung zur Tetracarbonsäure aufoxidiert. Der Ringschluss wurde durch Behandlung mit Acetanhydrid und anschließende Vakuumsublimation erreicht. Es wurde ein farbloser Feststoff isoliert, dem nach massenspektrometrischer Analyse die Struktur des Dianhydrids **76** zugeordnet wurde. Die folgenden Kondensationen von **76** mit 1-Butylpentylamin und 2,5-Di-*tert*-butylphenylamin analog der Monoimide führte auch nach Variation der Reaktionsführungen nicht zum Erfolg. Eine Bildung der beiden Bis(dicarboximide) **77a** und **77b** konnte nach der chromatographischen Trennung der Rohgemische in keiner Fraktion durch NMR- und IR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

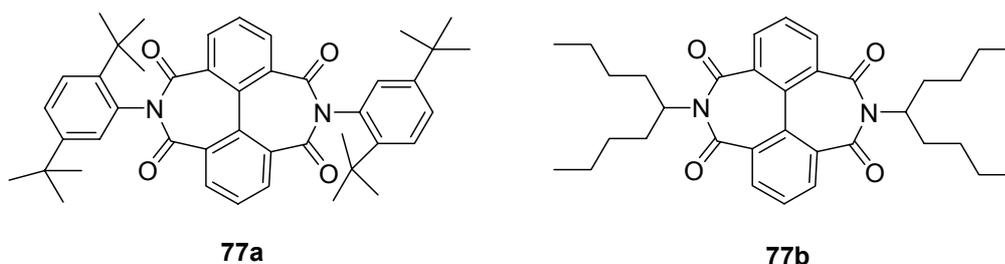


Abbildung 83: 5,11-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,11-diazadibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon **77a** und 5,11-Bis-(1-butylpentyl)-5,11-diazadibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon **77b**

Es wurden weiterhin keine Anstrengungen zur Synthese dieser Strukturelemente unternommen. Die Untersuchungen der Röntgen-Kristallstrukturen und der UV/Vis-Absorptionsspektren der Monoimide zeigen, dass sich die siebengliedrigen Imid-Strukturen nur sehr bedingt als neues farbgebendes Strukturelement für stabile Fluoreszenzfarbstoffe eignen, da durch den Einbau der Imid-Strukturen keine ausgedehnten planaren aromatischen Systeme erreicht wurden. Zudem erweisen sich die Synthesen gerade der Bis(dicarboximide), aber auch der Edukte und Monoimide aufgrund der scharfen Reaktionsbedingungen nicht als praktikabel.

B.2 Gezielte Orientierungen von Übergangsmomenten in multichromophoren Farbstoffsystemen

1 Optische Effekte durch unterschiedlich Orientierungen in kristallinen Farbstoffen

Die Kristallstrukturanalyse stellt die ideale Methode zur Untersuchung von wechselwirkenden Chromophoren in einer möglichst starren und definierten Anordnung dar. Gerade die Perylenbisimide eignen sich dafür in besonderem Maße, da die Absorption bzw. der elektronische Übergang im sichtbaren Bereich durch verschiedene Stickstoff-Substituenten nicht beeinflusst wird und nur ein elektronischer Übergang vorliegt, jedoch die Orientierung bzw. der Abstand der Chromophore in der Kristallstruktur durch diese Substituenten gesteuert werden kann. Dadurch können die makroskopischen Eigenschaften der Farbstoffe über einen gewissen Bereichen beeinflusst werden.

Bisher wurden nur wenige Kristallstrukturen von Perylenbisimiden beschrieben, da die leicht löslichen Perylenderivate wegen ihrer langen Alkylseitenketten generell eher schlecht kristallisierbar sind.^{97,98,99,100} Röntgen-Kristallstrukturanalysen von Perylenen gelingen weiterhin nur sehr schwierig, da die hochenergetische Röntgenstrahlung aus unbekanntem Gründen nur schwach am Kristallgitter der Chromophore gestreut wird. Es konnten allerdings im Laufe der Synthese der Vorstufen zwei Perylenbisimide mit unterschiedlichen Lösungseigenschaften kristallisiert (siehe Abschnitt B.1), ihre Kristallstruktur gelöst und eingehender untersucht werden. Zusammen mit drei der Literatur entnommenen Beispiele (**1d**,¹⁰¹ **1e**⁹⁷ und **1f**²⁵) konnte ein interessanter Zusammenhang zwischen der Packung der Chromophore und den resultierenden optischen Eigenschaften gewonnen werden.²⁵

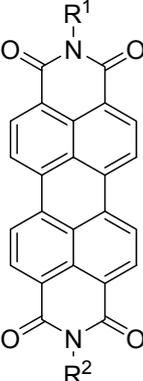
|  | R ¹ | R ² |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1d | CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ | CH(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ |
| 1e | CH(C ₈ H ₁₇) ₂ | CH(C ₈ H ₁₇) |
| 1f | CH ₃ | CH ₃ |
| 23d | CH ₂ C(C ₄ H ₉) ₂ (CH ₂) ₄ CH=CH ₂ | CH ₂ C(C ₄ H ₉) ₂ (CH ₂) ₄ CH=CH ₂ |
| 43 | CH ₂ C(C ₄ H ₉) ₂ (CH ₂) ₄ CH=CH ₂ | CH ₂ CH=CH ₂ |

Abbildung 84: Strukturen der kristallinen Perylenbisimide

Die Mehrzahl der Perylenbisimid-Derivate werden üblicherweise in Form von roten Pulvern erhalten, wie beispielsweise auch der bekannte technische Farbstoff Indanthrenrot GG **1f**. Wegen der eher kleinen Methylsubstituenten dominiert hier aber noch der aromatische Grundkörper die Wechselwirkungen. Als Konsequenz daraus ähnelte die Kristallstruktur von **1f** dem typischen Fischgrätenmuster in Aromatenkristallen mit Neigungswinkeln von 13° längs zu den *N-N*-Verbindungslinien bzw. 65° senkrecht dazu. Die Ebenen der einzelnen Chromophore lagen dabei exakt planar zueinander in äquidistanten Abständen von 3.41 \AA .

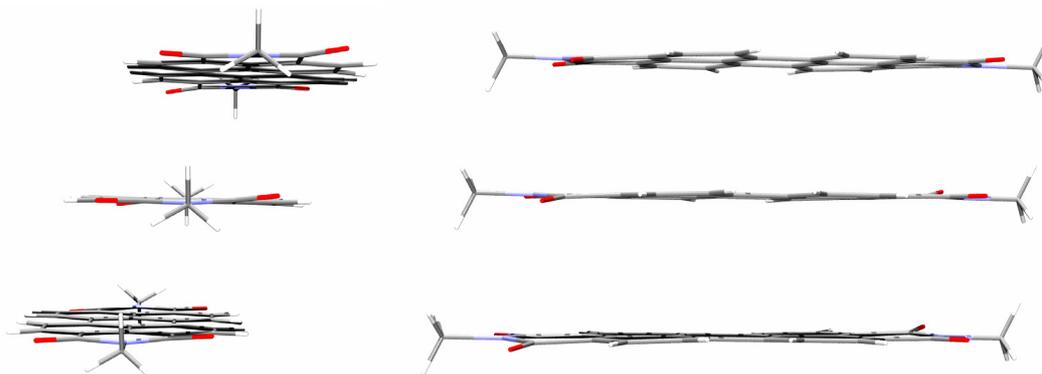


Abbildung 85: Röntgen-Kristallstruktur von Indanthrenrot GG (1f**); Blick entlang der *N-N*-Verbindungsachse (li.) und senkrecht dazu (re.)**

1f bildet als Kristall wegen der starken Wechselwirkungen der Aromaten den gut bekannten roten Farbton der Perylenpigmente und zeigte keine Festkörperfluoreszenz. Die verlängerten Seitenketten bei **43** beeinflussten die Kristallstruktur bereits wesentlich stärker. Die Seitenketten waren primär im Zentrum der Elementarzelle konzentriert, wohingegen die Chromophore selbst die Ecken der Zelle besetzten. Die lockere Packung der Chromophore wird auch in der geringeren Dichte der Elementarzelle wiedergespiegelt.

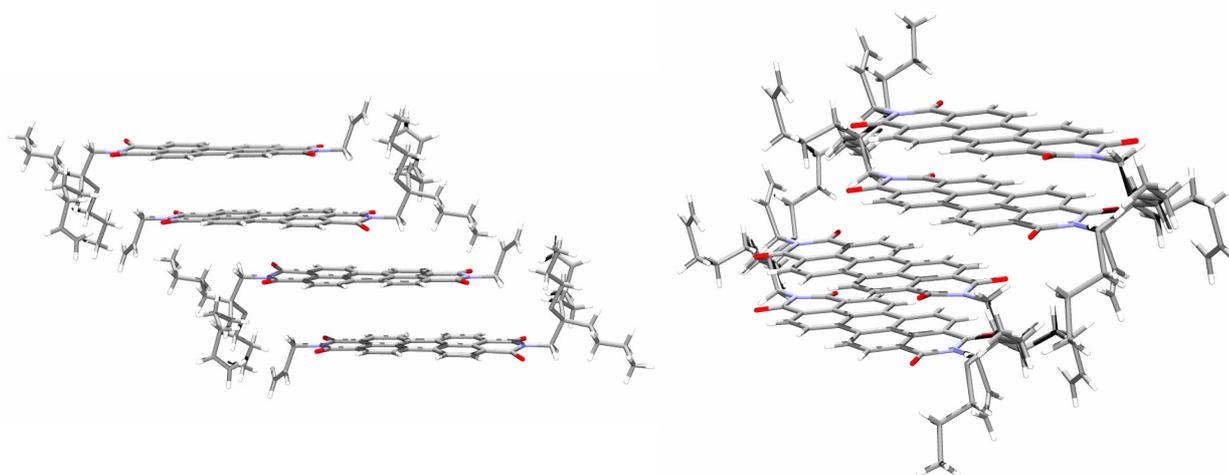


Abbildung 86: Röntgen-Kristallstruktur der Verbindung **43**

Auch bei dieser Struktur waren die Perylenaromaten in Schichten orientiert, aber im Unterschied zu Indanthrenrot GG wegen der unterschiedlichen Seitenketten analog einer ABAB-Stapelung angeordnet. Die Position der Chromophore alternierten bezüglich der Substituenten-Orientierung innerhalb der Stapelabfolge. Trotz der AB-Schichtung ergaben sich für die Abstände zwischen zwei Aromatenebenen sehr ähnliche Werte von 3.54 bzw. 3.57 Å. Auch in dieser Kristallstruktur konnte eine Fischgrätenanordnung zugeordnet werden, wobei die *N-N*-Verbindungsachsen jeder zweiten Schicht kollinear lagen. Die Neigungswinkel zwischen den direkt benachbarten Chromophoren alternierten ebenfalls mit den Werten 34 und 51°. Der Winkel zwischen jeder zweiten Ebene betrug dagegen jeweils den konstanten Wert von 39°. **43** kristallisierte analog Indanthrenrot GG ebenfalls in Form eines brillanten, roten Festkörpers.

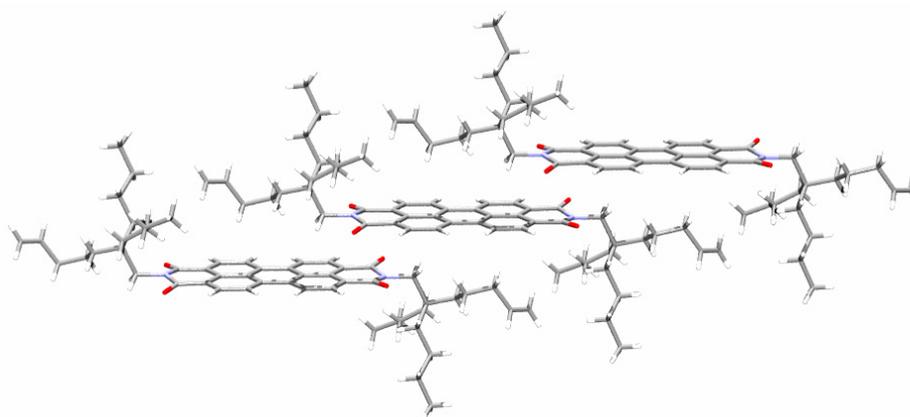


Abbildung 87: Röntgenkristallstrukturanalyse von 23d

Die noch größeren Alkylreste in **23d** führten wegen des weiter gestiegenen sterischen Anspruchs zu einer noch ausgedehnteren Aufweitung des Neigungswinkels der *N-N*-Achsen auf nunmehr 70°. Zudem war die Stapelung der Aromaten analog der Struktur von **1f** senkrecht zur *N-N*-Verbindungsline um 70° geneigt. Aufgrund der symmetrischen Substitution des Moleküls waren die Ebenen äquidistant im Abstand von 3.55 Å angeordnet. Die Perylenchromophore nahmen wieder die Plätze auf den Kantenmitten und den Ecken der Elementarzelle ein, während sich die Alkylketten in der Mitte der Zelle befanden. In dieser Struktur wurde zudem der kritische Winkel von 54.7° überschritten, oberhalb dessen die Wechselwirkung der Chromophore von einem *H*-Typ-Aggregat in ein *J*-Typ-Aggregat übergeht.^{102,103} Diese Anordnung führte analog dem Beispiel linear orientierter Chromophore zu einer starken Vergrößerung der molaren Absorption,¹⁰⁴ so dass die einfallende elektromagnetische Strahlung die Oberfläche der Kristalle nicht mehr durchdringen konnte. Die resultierenden Licht-Reflexionen schufen somit den Eindruck eines metallischen Glanzes. **23d** wurde deshalb in Form von bronzefarbenden, glänzenden Nadeln erhalten.

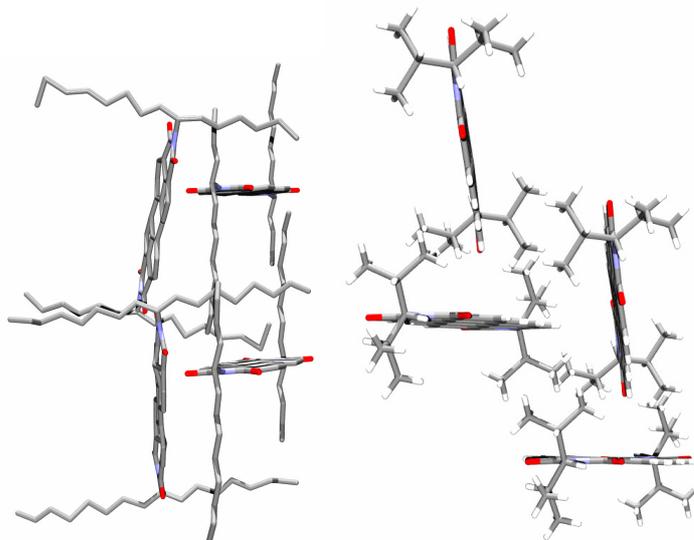


Abbildung 88: Röntgen-Kristallstrukturen der Perylenbisimide **1d** (li.) und **1f** (re.)

Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurden zwei weitere Strukturen mit noch ausladenderen Alkylresten herangezogen. Die zunehmende Vergößerung des Raumananspruches führte schließlich zum Zusammenbruch der Stapelabfolge und damit zu einem „Kippen“ der Chromophore.²⁵ In diesen Strukturen lagen die einzelnen Chromophore wegen des vergrößerten intermolekularen Abstandes als isolierte Moleküle vor und zeigten daher eine intensive Fluoreszenz im Festkörper. Aufgrund einer dichteren Packung der Moleküle im Kristallgitter waren die optischen Spektren von **1f** im Vergleich zu den entsprechenden Lösungen jedoch bathochrom verschoben.

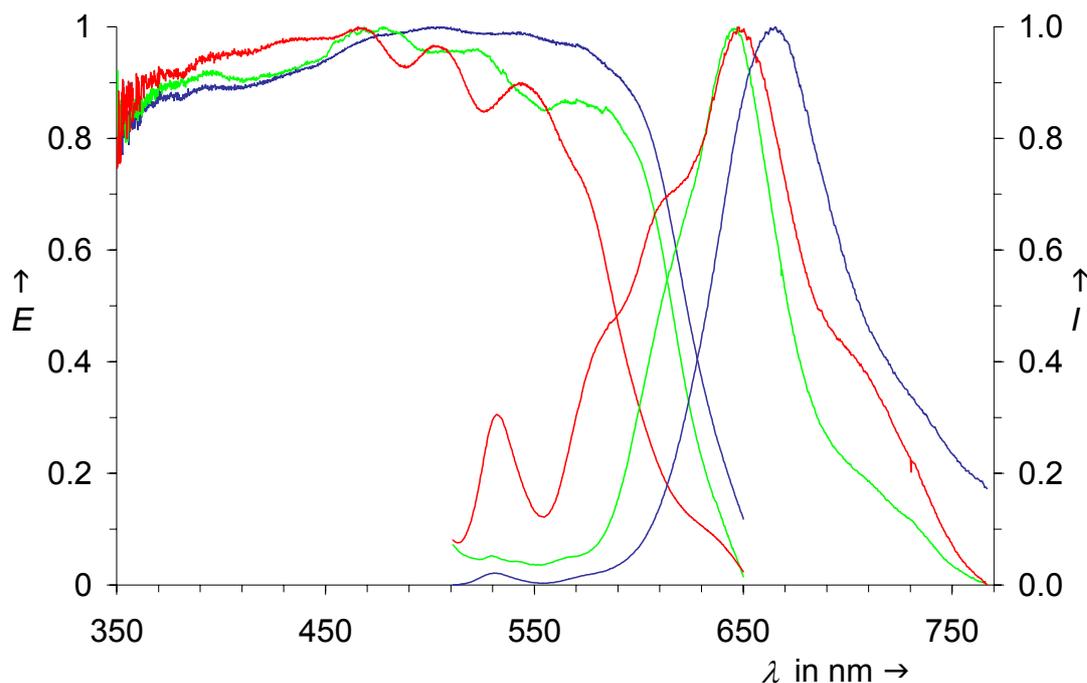


Abbildung 89: Festkörperspektren der Farbstoffe **1d** (rote Linien), **23d** (grüne Linien) und **43** (blaue Linien)

Von den Kristallen der Farbstoffe **1d**, **23d** und **43** wurden zusätzlich Festkörperabsorptions- und Festkörperfluoreszenzspektren aufgezeichnet (siehe Abbildung 89). Die verschiedenen Strukturierungen und Absorptionsbereiche konnten ebenfalls anhand der Kristallstrukturen erklärt und die Packung der Chromophore in den Strukturen damit bestätigt werden. Eine dichtere Packung der Chromophore führt einerseits zu einer deutlich geringeren Feinstruktur, sowie zu einer langwelligen Verschiebung der Spektren. **43** zeigte daher im Kristall durch die kurzen Alkylsubstituenten die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen. In **23d** lag eine merklich lockerere Chromophorendichte vor und **1d** repräsentierte durch die kürzestwelligen optischen Banden und die deutlichste Strukturierung in den Festkörperspektren nahezu isolierte Moleküle.

2 Metathese als Werkzeug zum Aufbau homobichromophorer Farbstoffsysteme

Der Knüpfung von C–C-Bindungen kommt in der Organischen Chemie eine große Bedeutung zu. Bei der Olefin-Metathese werden gleichzeitig zwei Doppelbindungen gespalten und zwei neue dafür gebildet. Dadurch hat diese Reaktion ein enormes Anwendungspotential und entwickelte sich mittlerweile zu einem der leistungsfähigsten Werkzeuge in der modernen Syntheseplanung. Die Vielseitigkeit der metallkatalysierten Metathesereaktion zeigt sich in ihren verschiedenen Reaktionstypen, die nach der Struktur der Substrate und der Produkte in insgesamt sechs verschiedene Typen eingeteilt wird. Diese sind die Kreuzmetathese („*Cross-Metathesis*“), die ringöffnende Metathesepolymerisation („*Ring opening metathesis polymerization*“), die ringschließende Metathese („*Ring-closing metathesis*“), die acyclische Dien-Metathese („*Acyclic diene metathesis*“), die ringöffnende Kreuzmetathese („*Ring-opening cross metathesis*“) sowie die Enin-Metathese („*Enyne metathesis*“).

Die Gründe für den rasanten Fortschritt lagen auch in der Entwicklung von hochreaktiven, aber trotzdem selektiven und gut handhabbaren Katalysatoren, die in den letzten Jahren viele komplizierte Moleküle selektiv und teilweise sogar stereoselektiv zugänglich gemacht haben.^{105,106,107} Die ersten Katalysatoren, die bis Mitte der 1980er Jahre verwendet wurden, bestanden aus schlecht definierten Mischungen aus Übergangsmetallsalzen und Hauptgruppenelement-Alkyl-Verbindungen oder auch aus Übergangsmetalloxiden auf festen Trägermaterialien (z. B. WCl_6/Bu_4Sn oder MoO_3 auf SiO_2). Neben der großen Unverträglichkeit mit vielen funktionellen Gruppen waren die Reaktionen mit diesen Katalysatoren schwer zu initiieren und kaum kontrollierbar. Die Lösung brachten zahlreiche mechanistische Studien, bis schließlich Yves Chauvin den bis heute gültigen Mechanismus vorstellte (Abbildung 90). Dieser beschreibt detailliert den wechselseitigen Alkyliden-Fragmentaustausch über Metallacyclobutane, bei dem der Katalysator über eine Abfolge von reversiblen [2+2]-Cycloadditions- und reversionsschritten die Partner von zwei Alkenen austauscht.

Es begann demzufolge eine intensive Suche nach neuen und effizienten Übergangsmetall-Alkylidenkomplexen, die neben einer genügenden Selektivität auch eine hohe Reaktivität aufweisen sollten. Der Durchbruch gelang schließlich mit dem Katalysator von Robert H. Grubbs auf Ruthenium-Basis und dem Molybdän-Komplex von Richard R. Schrock, die inzwischen auch kommerziell erhältlich sind (siehe Abschnitt A.1.3). Die Kombination der Metallzentren mit geeigneten Liganden führte in idealer Weise zu hochreaktiven Systemen mit einer hohen Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen. Mittlerweile wurden zusätzliche Katalysatorsysteme entwickelt, die auch asymmetrische Reaktionen erlauben.¹⁰⁸ Die einfache

Handhabung dieser modernen Katalysator-Systeme kommt dadurch zum Ausdruck, dass die Kreuzmetathese auch in protischen und sogar wässrigen Medien erfolgreich ausgeführt werden konnte.¹⁰⁵

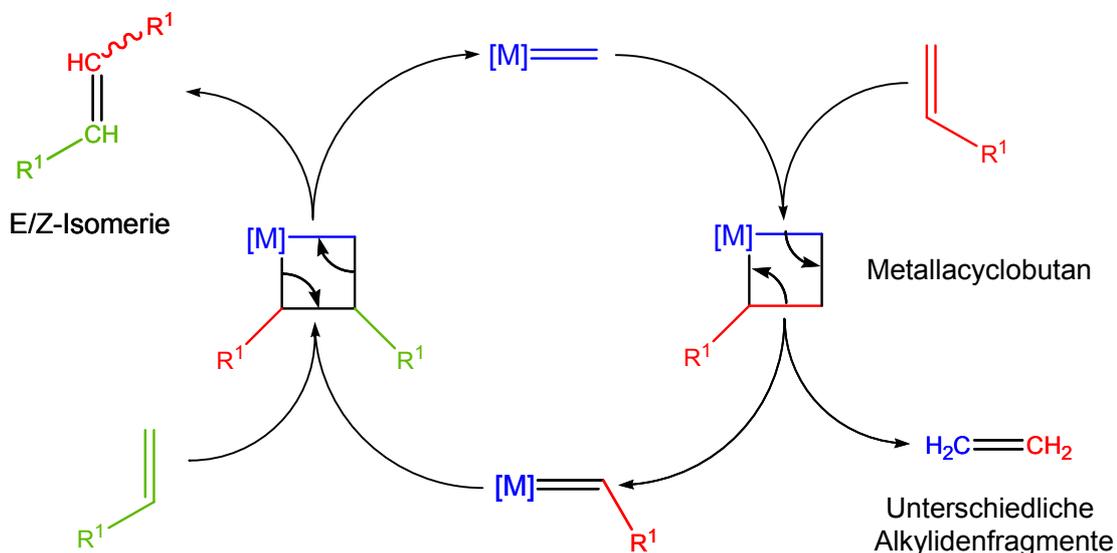


Abbildung 90: Formulierung des Metathese-Mechanismus nach Chauvin¹⁸; obwohl nicht explizit dargestellt repräsentieren alle Schritte Gleichgewichtsprozesse

2.1 Cross-Metathese zur Verknüpfung zweier Perylenbisimide

Wie eingangs erwähnt sind multichromophore Farbstoffsysteme besonders interessant, weil die Kombination von mehreren elektronischen Übergangsmomenten zu neuen und ganz besonderen Eigenschaften führt. Generell ist der Zugang zu solchen vielkernigen Perylenfarbstoffen sehr schwierig und daher auch in der Literatur eher selten referiert. Die organische Olefinmetathese-Reaktion sollte daher in dieser Arbeit erstmalig zum Aufbau von homobichromophoren Farbstoffen auf Basis der Perylenbisimide verwendet werden, um den Zugang zu solchen Strukturen somit erheblich zu erleichtern. Abbildung 91 zeigt das allgemeine Schema einer Kreuzmetathese-Reaktion mit Perylenfarbstoffen als Substrate.

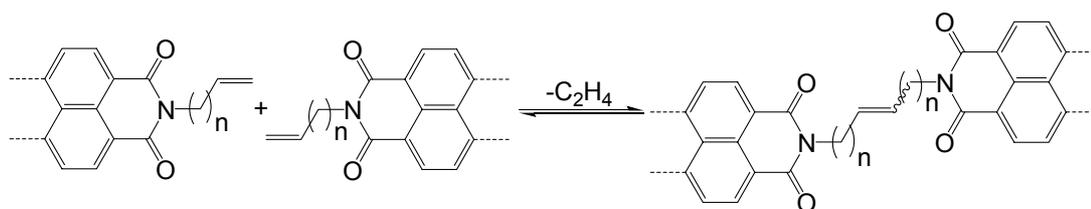


Abbildung 91: Kreuzmetathese an olefin-substituierten Perylenfarbstoffen

Zunächst wurde als erste Versuchsreihe die Anwendung der Kreuzmetathese, die in dieser Arbeit ausschließlich als Reaktionstyp verwendet wurde, auf Perylenfarbstoffe mit einem *N*-Olefin-

Substituenten pro Molekül zur Darstellung von gekoppelten Homobichromophoren versucht. Als Substrate dazu wurden die Farbstoffe **29**, **30**, **32**, **33**, **35** und **36** eingesetzt und diese unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der 2. Generation¹⁰⁹ oder dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation¹¹⁰ umgesetzt.

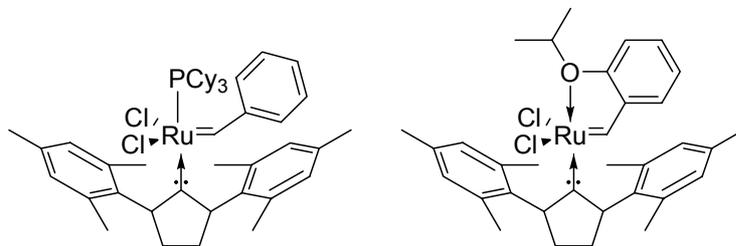


Abbildung 92: Grubbs-Katalysator der 2. Generation¹⁰⁹ (li.) und Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation¹¹⁰ (re.)

Im Vergleich zu älteren im Handel erhältlichen Katalysatoren zeigen die beiden Vertreter aus Abbildung 92 auch bei drei- und vierfachsubstituierten Doppelbindungssystemen eine hohe Reaktivität und eignen sich daher ebenfalls für die Umsetzung der sterisch anspruchsvollen Perylenderivate. Die Synthesen wurden wahlweise in Dichlormethan, THF oder Chloroform durchgeführt. Letzt genanntes wurde in der Literatur bisher nicht als Lösungsmittel für die Metathese-Reaktionen beschrieben, ist aber für Perylenfarbstoffe ein besonders gutes Solvens. Es wurde daher versuchsweise als Reaktionsmedium verwendet, jedoch wurde nur eine sehr geringe Aktivität der Katalysatoren festgestellt und die Synthesen daher bevorzugt in Dichlormethan oder THF durchgeführt.

Die Reaktion von **29** mit dem Grubbs-Katalysator der 2. Generation¹⁰⁹ führte in Chloroform zu keiner Umsetzung und wurde daher in Dichlormethan wiederholt. Die Bildung der Produkte konnte nach zwei Stunden deutlich durch die Bildung eines roten Niederschlags, sowie einer zunehmend dunkleren, roten Reaktionslösung beobachtet werden. Die Schwerlöslichkeit der entstehenden Produkte ist dabei für die Reaktion durchaus von Vorteil, weil so das Reaktionsgleichgewicht zu der Seite der Produkte verschoben wird. Wie zu erwarten war, bildete sich ein *cis/trans*-Gemisch der Verbindung **78**. Dies konnte deutlich durch einen Doppelspot (R_f -Werte = 0.22 und 0.24) auf einem entwickeltem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Mobile Phase: Chloroform/Ethanol 40:1) von **78** beobachtet werden. Eine Fraktionierung in die beiden Isomere war chromatographisch nicht möglich. Da jedoch aufgrund der Strukturen für das *cis*-Isomer von **78** eine geringfügig höhere Polarität angenommen werden kann und die erste Fraktion den deutlich größeren Anteil des Gemisches ausmachte, wurde das *trans*-Isomer offensichtlich als bevorzugtes Produkt gebildet. Im Protonen-NMR-Spektrum konnten zwei Sätze der olefinischen Protonen in einem ungleichen Integralverhältnis festgestellt werden. Die

einzelnen Strukturen konnten aber mittels der Kernresonanzspektroskopie nicht exakt den jeweiligen Isomeren zugeordnet werden. Zusammen mit den Überlegungen aus den DC-Experimenten wurde deshalb ein *cis/trans*-Verhältnis der Verbindung **78** von etwa 2:5 angenommen.

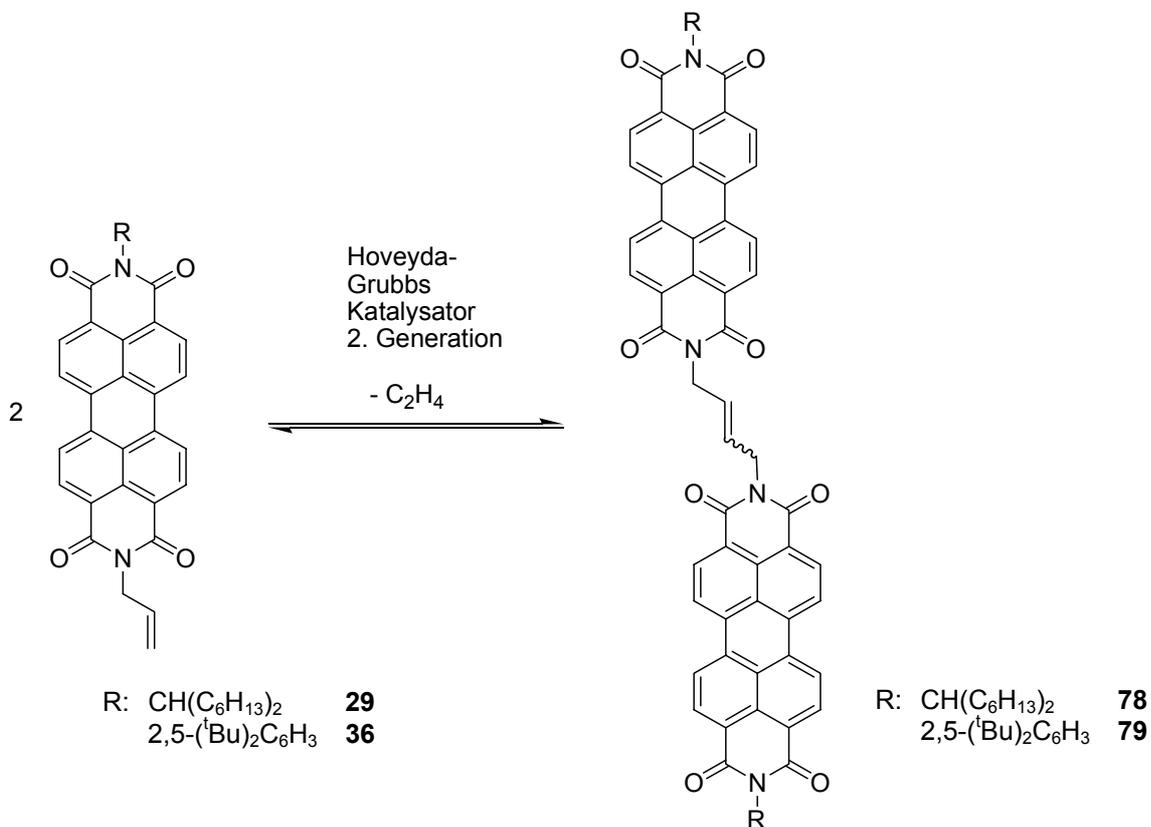


Abbildung 93: Kreuzmetathese von 29 und 36 zur Synthese der Homobichromophore 78 und 79

Die Synthese von **79** verlief analog zu **78**, musste aber aufgrund der schlechteren Löslichkeit von **36** sehr viel verdünnter durchgeführt werden und führte auch zu einer niedrigeren Ausbeute von nur 5 Prozent an **79**. Die Bildung des Produktes **79** konnte im Anschluss an die Kreuzkupplung nicht durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da die Löslichkeit des Bichromophores zu gering war. Die Struktur wurde aber massenspektroskopisch durch den Molekülpeak eindeutig belegt. Die optischen Spektren der Verbindungen **78** und **79** ergaben die typischen Strukturierungen der Perylenbisimide, zeigten aber aufgrund der räumlichen Nähe der Chromophore geringe Excitonenwechselwirkungen. Die Banden waren im Vergleich zu den Monochromophoren **29** und **36** geringfügig bathochrom verschoben und die dritte Schwingungsbande des Absorptionsspektrums etwas erhöht. Dies belegte zusätzlich die colineare Anordnung der Übergangsmomente der Chromophore in den Verbindungen **78** und **79**.⁸⁹

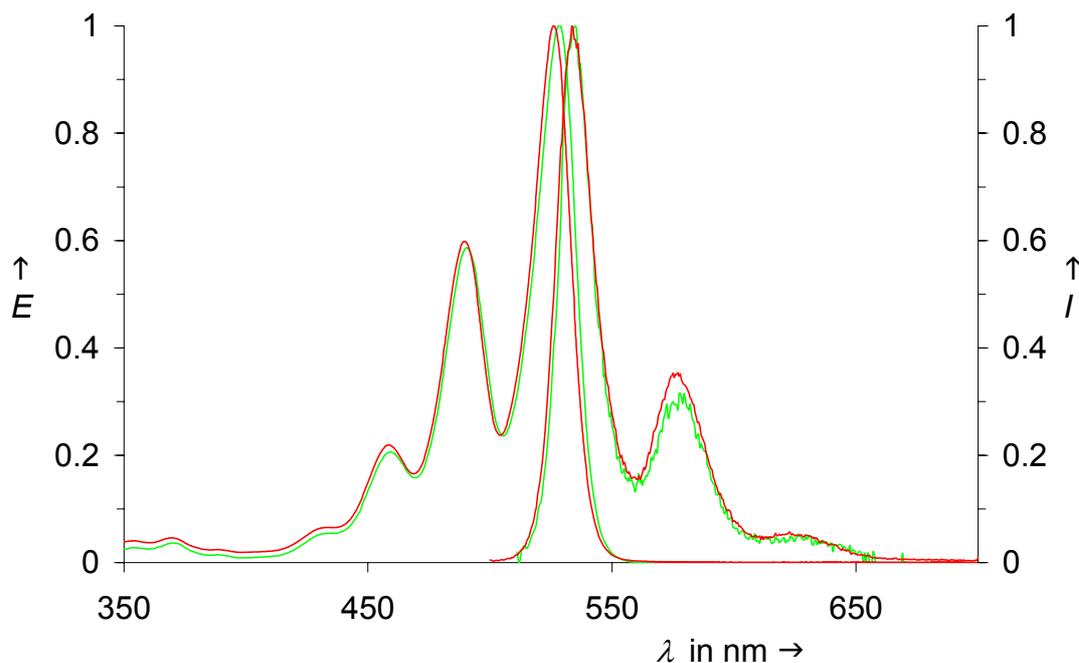


Abbildung 94: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Bichromophor 78 (grüne Linie) und Monochromophor 29 (rote Linie); die Fluoreszenzspektren wurden nicht korrigiert.

Weiterhin wurde die Synthese von Bichromophoren versucht, die über starre Stilben-Brücken fixiert werden sollten. Dazu wurden die Farbstoffe **33** und **35** als Edukte verwendet, bei denen die Doppelbindung durch den Phenylring starr an den Chromophor geknüpft ist. Beide Farbstoffe wurden ebenfalls mit dem Grubbs-Katalysator der 2. Generation¹⁰⁹ zu den Bichromophoren **80** und **81** umgesetzt.

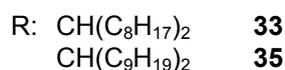
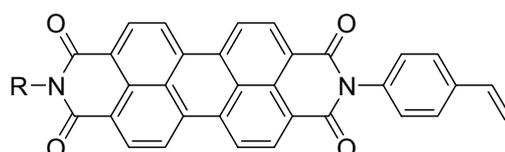


Abbildung 95: Edukte für die Synthese von **80** und **81**

In vorangegangenen Synthesen konnte gezeigt werden, dass *N*-(4-Vinylphenyl)-substituierte Perylenbisimide, wie **33** und **35**, die Metathese-Reaktion eingehen.⁹⁵ Allerdings waren die dort verwendeten löslichkeitssteigernden Reste R deutlich kürzerkettig und es konnte somit keine ausreichende Löslichkeit der Bichromophore erreicht werden. Es wurden daher die beiden deutlich längerkettigen 1-Octylnonyl- und 1-Nonyldecyl-Reste in die Bisimide einkondensiert und die Synthesen analog **78** und **79** wiederholt. Gerade Farbstoff **35** sollte aufgrund der langen *sec*-Alkylkette die maximale Löslichkeit, sowohl als Monochromophor wie auch als Bichromophor, aufweisen.⁹ Erstaunlicherweise lief die Metathese unter Verwendung von **33** und

35 diesmal auch in dem Lösungsmittel Chloroform ab. Bereits nach wenigen Minuten konnte in beiden Reaktionsgemischen die Bildung eines roten Niederschlags beobachtet werden. Dem günstigen Löslichkeitseffekt durch die Niederschlagsbildung auf das Reaktionsgleichgewicht stand aber die extrem schwierige Aufarbeitung und Analyse der Produkte **80** und **81** (siehe Abbildung 96) gegenüber. Beide Bichromophore fielen als unlösliche, voluminös kollidale Feststoffe an, die erhebliche Probleme bei der Filtration bereiteten, so dass beide Verbindungen nur in sehr geringen Mengen isoliert werden konnten.

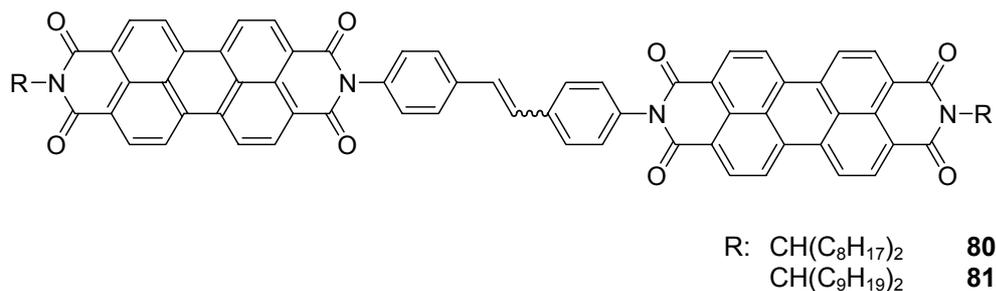


Abbildung 96: Unlösliche Homobichromophore 80 und 81

Eine Erklärung für diese Schwerlöslichkeit konnte nicht gefunden werden. Eine Ursache kann die Verknüpfung der Vinylphenyl-Reste sein, da nach Clar die Löslichkeit aromatischer Systeme in organischen Lösungsmitteln mit steigender Anzahl verknüpfter Ringsysteme abnimmt.⁷⁷ Die Bildung beider Strukturen konnte nur massenspektrometrisch durch die Detektion der Molekülpeaks bei m/z 1433 bzw. 1490 belegt werden. Für die Messung der optischen Spektren wurden **80** und **81** unter Protonierung in konzentrierter Schwefelsäure gelöst; die Absorptionsbanden und die Fluoreszenz zeigten dabei keine auffälligen Besonderheiten oder Abweichungen zu anderen Perylenbisimiden. Trotz der interessanten starren Struktureinheit wurden keine weiteren Untersuchungen und Veränderungen an diesen Stilben-Systemen unternommen.

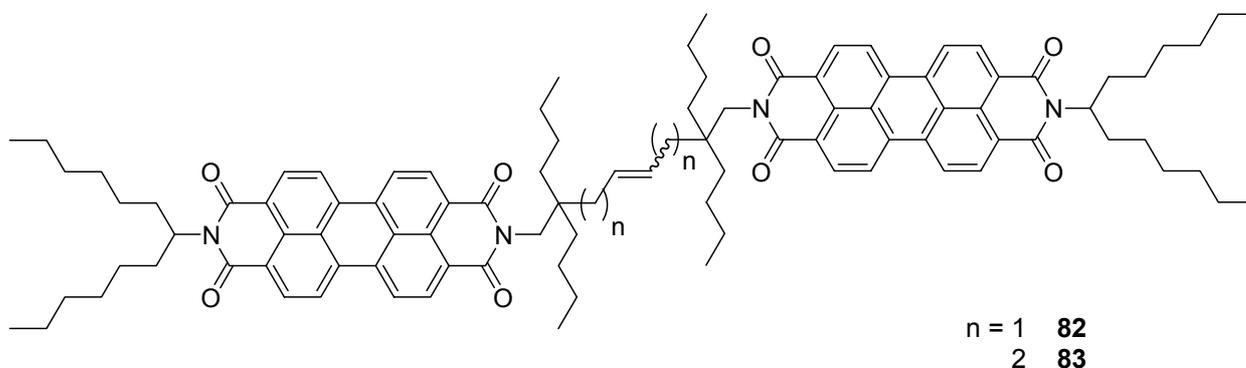


Abbildung 97: Instabile Homobichromophore 82 und 83

Wie Alois Fürstner an einer Totalsynthese eindrucksvoll zeigen konnte, verläuft die Metathese umso effizienter, je weiter die Olefin-Einheiten von anderen funktionellen Gruppen entfernt

sind.¹¹¹ Es wurden daher die Umsetzungen der beiden Monochromophore **30** und **32** zu den entsprechenden Bichromophoren aus Abbildung 97 durchgeführt. Im Unterschied zu den übrigen Bichromophoren **78**, **79**, **80** und **81** wurde hier der Phosphan-freie Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation verwendet (siehe Abbildung 92) und die Reaktionen in THF durchgeführt. Da auch die bichromophoren Produkte **82** und **83** durch die langen und zahlreichen Alkylketten in dem verwendeten Lösungsmittel THF gut löslich waren, konnte hier mit fortschreitender Umsetzung keine Niederschlagsbildung beobachtet werden. Das tiefrote Reaktionsgemisch blieb während der gesamten Reaktion homogen und zeigte keine nennenswerte Farbveränderung. Die Reaktion wurde nach fast vollständiger Umsetzung^{xx} durch Oxidation des Katalysators an Luftsauerstoff abgebrochen und die Produkte chromatographisch von Verunreinigungen abgetrennt. Jedoch zeigte sich nach der erfolgten Chromatographie eine rasche Zersetzung in mehrere nicht identifizierbare Nebenprodukte. Während **82** noch massenspektrometrisch durch den Molekülpeak bestätigt wurde, konnte **83** bereits nach wenigen Tagen an Luft überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden. Die Bildung eines *cis/trans*-Gemisches analog **78** wurde beobachtet, die Isomeren konnten aber ebenfalls nicht getrennt werden. UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden aufgrund der Zersetzungsprodukte bei **83** nur von Verbindung **82** aufgenommen; sie ergaben aber die typischen Perylenbanden und zeigten daher, vermutlich auch wegen des großen Abstandes der beiden Perylenkerne, keine merklichen elektronischen Wechselwirkungen.

2.2 Domino-Metathese-Reaktionen zum Aufbau von Cyclophanen²⁶

Die Synthesen aus vorigem Abschnitt zeigten, dass die sterisch anspruchsvollen Perylenfarbstoffe mit olefinischen Substituenten durch die Kreuzmetathese-Reaktion zu Homobichromophoren umgesetzt werden können. Die erarbeitete Methodik sollte nun auf den Aufbau von Farbstoffen mit coparallel angeordneten Übergangsmomenten angewendet werden. Anordnungen, in denen zwei planare, aromatische Elemente innerhalb einer Ringstruktur fest fixiert gegenüber gestellt sind, werden in der Literatur als Cyclophane bezeichnet. Wie eingangs erwähnt zeigen die Cyclophane ganz besondere Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Teilstrukturen, die bisher nicht vollständig interpretiert worden sind. Auch mit den Möglichkeiten der UV/Vis-Spektroskopie konnte bisher keine einheitlich deutbaren Ergebnisse erzielt werden, weil in Aromaten typischerweise mehrere elektronische Übergänge auftreten und so zu schwer interpretierbaren Spektren führen.¹¹² Als gesichert gilt bislang nur die sog. „Regel

^{xx} Überprüft mit DC-Kontrolle

von Hirayama¹¹³ die besagt, dass die Wechselwirkungen umso stärker werden, je exakter die aromatischen Sechsringe des Cyclophan übereinander liegen.

Die Perylenfarbstoffe sind auch hier ein ideales Modellsystem, da sie nur einen Übergang im sichtbaren Bereich besitzen und somit übersichtliche Spektren liefern. Zudem fluoreszieren die isolierten Chromophore mit hohen Quantenausbeuten, so dass der Verbleib der elektronischen Anregungsenergie verfolgt werden kann. In früheren Arbeiten gelang bereits die Synthese des Perylenophanes^{XXI} **84**, die Synthese war aber präparativ sehr aufwendig, da Feststoffe nach dem Verdünnungsprinzip kontrolliert dosiert werden mussten.¹¹⁴ Diese Methode war daher nur wenig geeignet, Verbindungen dieser Struktur systematisch darzustellen und zu untersuchen.

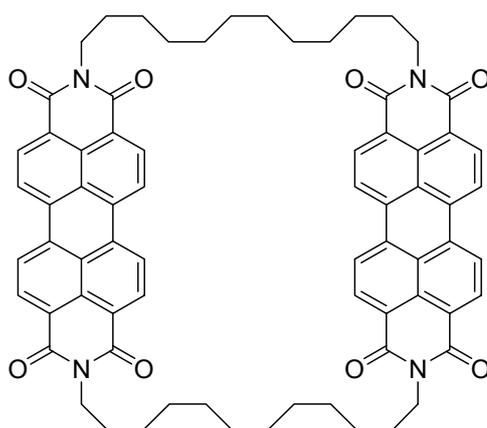


Abbildung 98: [12.12]Perylenophan **84**

Die Metathese-Reaktion wurde daher zur gezielten Synthese von Cyclophanstrukturen eingesetzt. Zunächst wurde dazu das Bisimid **23a** mit je einer Doppelbindung pro Substituent unter den typischen Bedingungen aus Abschnitt B.2.2.1 mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation in einer homogenen Lösung umgesetzt und direkt das Cyclophan **85** erhalten. Als Lösungsmittel wurde analog zu den Synthesen der Bichromophore **82** und **83** THF verwendet. Ein offenkettiges Intermediat oder hochmolekulares Material ließ sich nicht nachweisen. Offensichtlich entstand durch die erste Verknüpfung von zwei Olefin-Gruppen eine günstige räumliche Nähe zwischen den beiden Chromophoren, die zu einem sofortigen zweiten Reaktionsschritt führte. Es lag somit eine Domino-Metathese-Reaktion vor, die schließlich das Cyclophan **85** in einer akzeptablen Ausbeuten von 57 Prozent lieferte. Der Cyclophan lag in Bezug auf die Olefin-Einheiten als statistisches *cis/trans*-Gemisch vor, das präparativ nicht getrennt werden konnte. Die einzelnen Komponenten wurden mit präparativer DC separiert, lieferten aber deckungsgleiche UV/Vis-Spektren, so dass das Vorliegen eines Gemisches für die meisten Anwendungen völlig unerheblich ist.

^{XXI} Cyclophanstruktur auf Perylenbasis

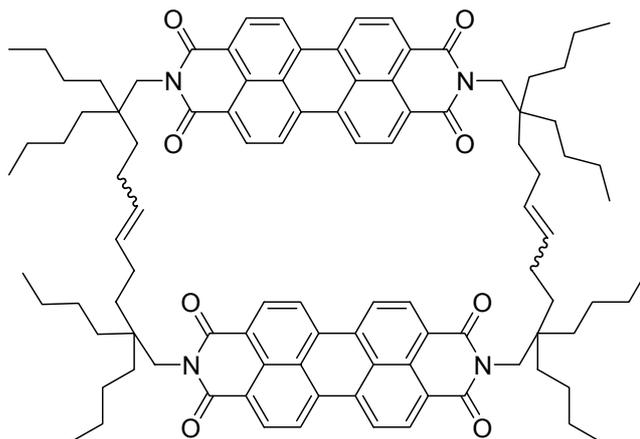


Abbildung 99: Perylenophane 85

Durch eine koplanare Anordnung der Übergangsmomente der beiden Chromophore in dem Perylenophan wurde ein Strukturelement analog eines *H*-Typ-Aggregates¹¹⁵ erreicht. Erwartungsgemäß wurde dadurch eine hypsochrome Verschiebung des Schwerpunkts im UV/Vis-Absorptionsspektrum und zudem eine deutliche Verstärkung der zweiten Schwingungsbande beobachtet (siehe Abbildung 101). Dies entspricht den Untersuchungen von Ford über *H*-Typ Dimerenbildung von Farbstoffen in Lösung.¹¹⁶ Die Perylenophanstruktur führt zudem nach Förster¹¹⁷ zu einer Synchronisation der Elektronenbewegung in dem delokalisierten π -System (Abbildung 100). Dafür sind in erster Linie elektrostatische Wechselwirkungen verantwortlich. Dieses Konzept wurde in der Excitonentheorie von Davydov¹²⁰ in einen größeren Rahmen gestellt. Solche Wechselwirkungen führen zum einen zu einer hypsochromen Verschiebung der Lichtabsorption und zum anderen durch die Punktsymmetrie der Elektronenbewegung und des dadurch verschwindenden Übergangsmoments zur Löschung der Fluoreszenz.

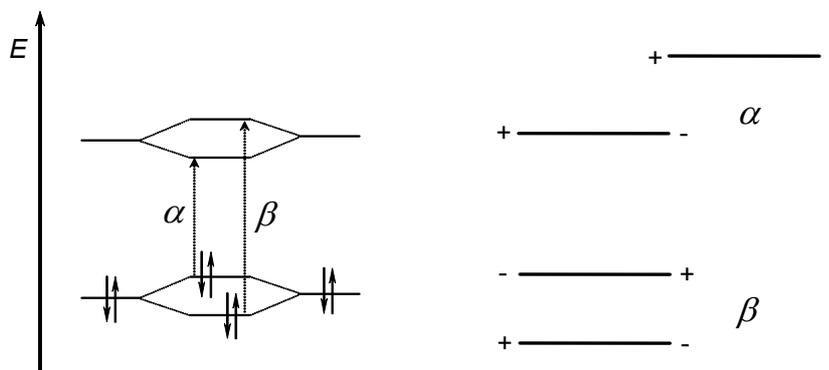


Abbildung 100:⁴⁷ links: Aufspaltung der elektronischen Übergänge nach Davydov; rechts: Synchronisation der Elektronenbewegung in einem *J*-Typ-Aggregat (α) und einem *H*-Typ-Aggregat (β)

Ein davon komplett abweichendes und unerwartetes Verhalten zeigte dagegen **85**, da eine starke,^{XXII} bathochrom verschobene Fluoreszenz gemessen werden konnte. Das Fluoreszenzspektrum war, unter Berücksichtigung der Bandenverbreiterung bei der Emission, spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum.

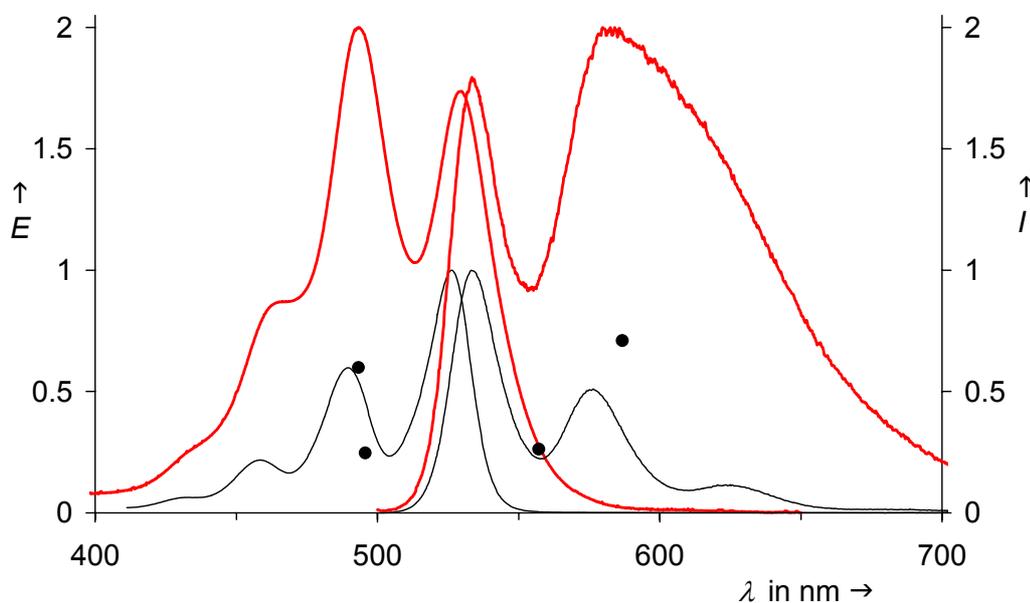
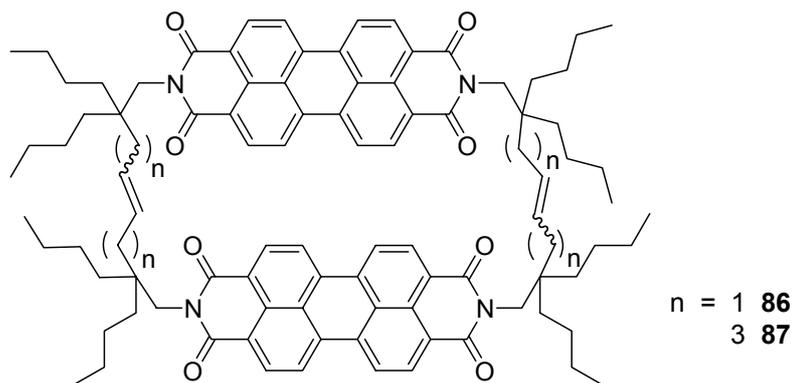


Abbildung 101: UV/Vis- und Absorptionsspektren von **85** (rote Linien) verglichen mit dem Monochromophor **1a** (schwarze Linien); es wurden jeweils die Schwerpunkte der Spektren eingezeichnet

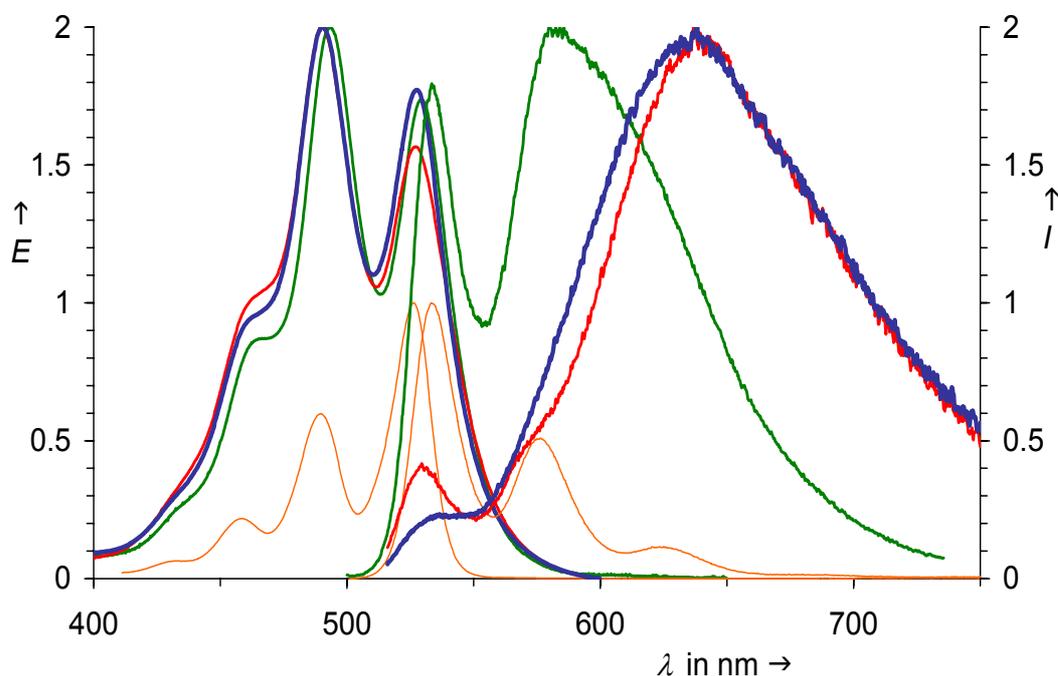
Bezüglich der Schwerpunkte in den Spektren (Abbildung 101) konnte eine Vergrößerung des Stokes-Shifts und damit ein dynamischer Prozess nach der Anregung angenommen werden. Dieser Annahme widerspricht aber die Spiegelbildlichkeit in den Spektren. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit wäre eine starke Davydov-Aufspaltung der elektronischen Übergänge analog Abbildung 100. Dabei erfolgt die Absorption ausschließlich über den energiereichen, kurzwelligen und die Fluoreszenz über den energiearmen, langwelligen Übergang. Im Gegensatz zu den bisher beobachteten Beispielen müsste dieser Vorgang trotz der koplanaren Anordnung mit einer Effizienz von 70 Prozent bezogen auf beide Energieübergänge ablaufen. Ein derartiges Beispiel ist in der Literatur unbekannt und die Problematik konnte somit nicht vollständig geklärt werden.

Die Ringgröße der Cyclophane sollte in weiteren Synthesen durch die Verwendung von anderen Monomeren variiert werden. Dazu wurden der länger-kettige Monochromophor **23d** und das kürzere Bisimid **23e** analog **85** zu den Perylenophanen **86** und **87** verknüpft.

^{XXII} Die Fluoreszenzquantenausbeute betrug 70 % bezogen auf den Standard **1a** mit 100 %.

Abbildung 102: Perylenophane **86** und **87**

Das kleinere Cyclophan **86** wurde in einer geringeren Ausbeute von 50, das größere **87** in einer besseren Ausbeute von 69 Prozent erhalten. Die unterschiedlichen Ausbeuten beruhen vermutlich auf den unterschiedlich langen Alkenketten der monomeren Bisimide. Zum einen konnte durch die zunehmende Löslichkeit der Farbstoffe mit steigender Kettenlänge eine höhere Konzentration der Reaktionslösung eingestellt werden und zum zweiten bestätigte sich wieder die wachsende Effizienz der Metathese mit zunehmendem Abstand der Olefin-Gruppe zu weiteren funktionellen Gruppen innerhalb des Moleküls.¹¹¹

Abbildung 103: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Perylenophane **85** (grüne Linien), **86** (rote Linien) und **87** (blaue Linien) verglichen mit dem Monochromophor **1a** (orange Linien)

Bei der Absorption wurde für **86** und **87** ein ähnliches Verhalten beobachtet. Die zweite Schwingungsbande war bei beiden Perylenophanen allerdings noch weiter hypsochrom verschoben. Das Fluoreszenzverhalten der neu dargestellten Verbindungen war aber völlig unerwartet (Abbildung 103). Der bereits bei **85** überraschend große Stokes-Shift wurde bei **86**

und **87** noch erheblich größer. Dadurch erschließen sich auch für die Perylenophane die selben interessanten Anwendungsgebiete, die bereits in Abschnitt B.1.3.2 genannt wurden.

Es wurden weitere Versuche zur Synthese von Cyclophanen auf Basis der Perylenbisimide unternommen. Um eine höhere Konzentration der Reaktanden in der Reaktionslösung einstellen zu können, wurden die deutlich besser löslichen Monochromophore **23b** und **23c** mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation in THF umgesetzt. Im Gegensatz zu den Perylenophanen **85**, **86** und **87** konnte nach diesen Reaktionen weder die typische und intensive rote Farbe der Cyclophane bei DC-Experimenten beobachtet, noch ein entsprechender Molekülpeak massenspektrometrisch erfasst werden.

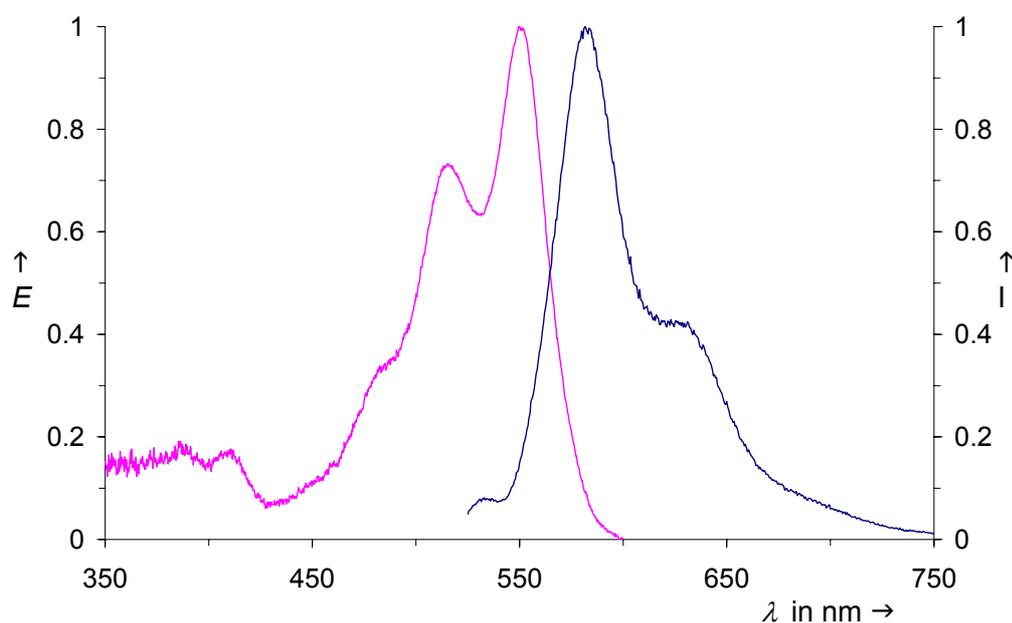


Abbildung 104: Optische Spektren eines der Nebenprodukte der Umsetzung von **23c mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation**

Es wurde aber dennoch eine Reaktion der Verbindungen **23b** und **23c** zu jeweils zwei Produkten beobachtet, wobei in beiden Ansätzen dieselbe Produktverteilung gefunden wurde. Die Rohgemische konnten jeweils in das restliche Edukt **23b** bzw. **23c**, einen zweiten Farbstoff, der in Lösung rot fluoreszierte, und eine dritte Fraktion, die in Lösung die typische Farbe und Fluoreszenz der Perylenbisimide hatte, chromatographisch getrennt werden. Der jeweiligen dritten Fraktion konnte nach massenspektrometrischer Analyse keine Struktur zugeordnet werden. Von den beiden rot-fluoreszierenden Fraktionen wurden optische Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 104), die aufgrund der bathochromen Verschiebung der Absorptions- und der Fluoreszenzbanden zusammen mit einer reduzierten Bandenstruktur auf eine kernsubstituierte Farbstoffspezies hindeuten (vgl. Abschnitt B.1.3). Die exakte Bestimmung der Strukturen dieser Farbstoffe gelang bei beiden Ansätzen jedoch nicht.

Um dieses Ergebnis genauer zu untersuchen, wurde das olefin-freie Bismid **1a** zusammen mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation in THF gelöst und mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde in regelmäßigen Abständen mit DC-Kontrollen überprüft. Nach einigen Tagen konnte die Bildung von zwei weiteren Verbindungen beobachtet werden. Nach insgesamt 28 Tagen wurde die Reaktion unterbrochen, die drei Fraktionen chromatographisch getrennt und analysiert.

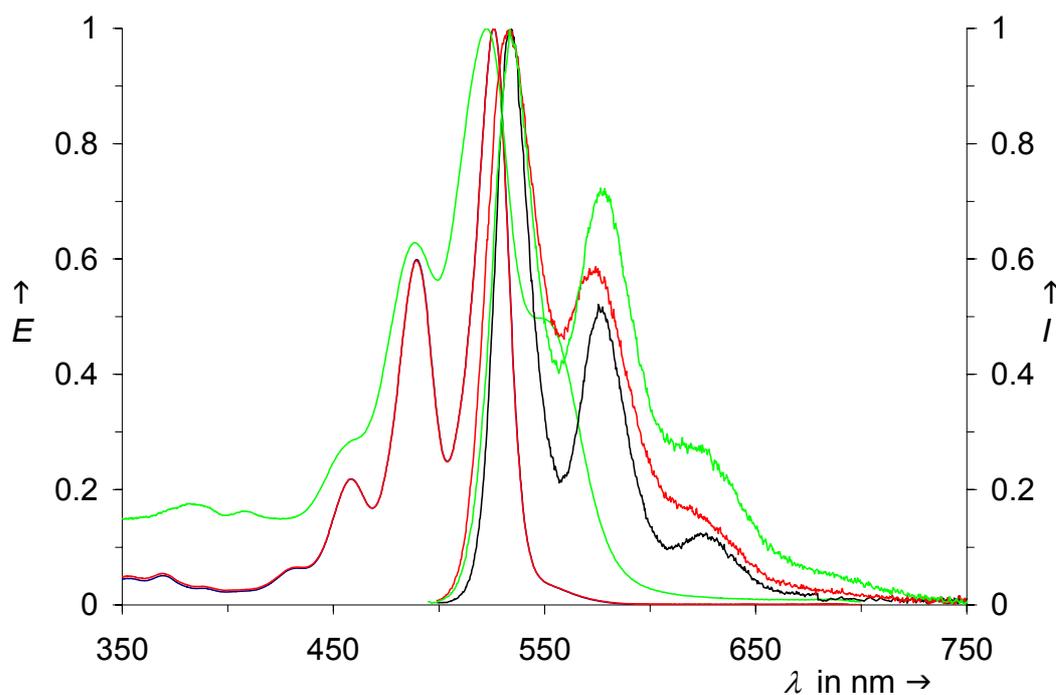


Abbildung 105: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der drei Produktfraktionen (1. Fraktion rot, 2. Fraktion schwarz, 3. Fraktion grün) der Umsetzung von **1a mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator in THF**

Die dritte Fraktion, die mengenmäßig nur in Spuren entstand, konnte wiederum nicht identifiziert werden. Es wurde aber im Massenspektrum ein um 155 u erhöhtes Molekulargewicht bezüglich des Ausgangsmaterials gefunden. Zudem zeigten die optischen Spektren (siehe Abbildung 105, grüne Linie) die stärksten Abweichungen zu **1a**. Das Produkt der zweiten Fraktion entstand in einer deutlich größeren Menge. Auch hier wurde im Massenspektrum eine Erhöhung des Molekulargewichtes, hier um 71 u, gefunden. Beispielsweise wäre eine aufgrund der Molekülmasse denkbare Struktur ein THF-Substitutionsprodukt von **1a**. Eine mögliche Nebenreaktion wäre hier ein oxidativer Angriff eines Lösungsmittelmoleküls auf die β -ständigen CH_2 -Gruppen der Schwabenschwanz-Reste.³⁷ Aufgrund der Lage und der Form der Absorptionsbanden (siehe Abbildung 105, schwarze Linie) konnte eine Substitution am Kern des Perylens **1a** ausgeschlossen werden. Das Fluoreszenzspektrum der zweiten Fraktion zeigte aber deutliche Abweichungen zum Ausgangsmaterial. Auch die erste Produktfraktion war nicht identisch zum eingesetzten Material **1a**. Dies fiel durch einen langwelligen Ausläufer der

längstwelligsten Absorptionsbande (Abbildung 105, rote Linie) und damit einem veränderten Farbeindruck in Lösung auf. Zudem waren die Signale der aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu höherem Feld verschoben (Abbildung 106). Die restlichen Signale des Kernresonanzspektrums waren in ihrer Lage identisch zu **1a**; es wurde daher eine Veränderung an den Alkylsubstituenten von **1a** ausgeschlossen. Im Massenspektrum konnten in der Aufheizkurve zwei Maxima, aber lediglich das Fragmentierungsmuster des Ausgangsmaterials gefunden werden. Es wurde daher als mögliche Verbindung ein lockerer π -Komplex des Perylenkerns mit Ruthenium angenommen. Eine GPC-Analyse ergab allerdings nur das identische Molekulargewicht zu **1a**. Somit konnte selbst mit dieser ausgesprochen milden Analyseverfahren kein Beleg für eine strukturelle Veränderung oder eine Komplexbildung von **1a** gefunden werden.

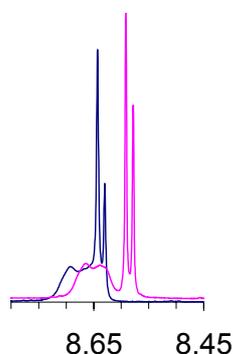


Abbildung 106: Vergleich der Signale der aromatischen Protonen von **1a** (blau) mit dem Reaktionsprodukt von **1a** mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation in THF (magenta)

Zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Cyclophanen wurden in weiteren Versuchen der Monochromophor **43** und der Ether-Bichromophor **48** nach der oben beschriebenen Methode zu metathetisch umgesetzt und die Perylenophane **88**, **89a** und **89b** erhalten.

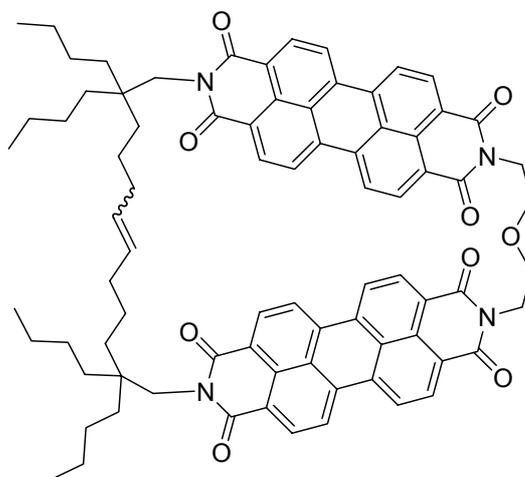


Abbildung 107: Cyclophan **88**

Die Synthese von **88** war besonders interessant, weil die Chromophore bereits im Edukt über eine Etherbrücke verbunden waren. Somit waren die Perylene bereits im Edukt räumlich günstig orientiert und die Bildung des Cyclophans sollte nach den obigen Ergebnissen daher sehr effizient funktionieren. Da die Löslichkeit des Ausgangsmaterials jedoch eher gering war, musste die Metathese in einer sehr verdünnten Lösung durchgeführt werden. Der erhaltene Cyclophan **88** war ähnlich schwer löslich wie das Edukt **48** und konnte daher nur mühsam chromatographisch gereinigt werden. Erst nach wiederholter Chromatographie konnte eine saubere Fraktion des Perylenophans **88** isoliert werden. Die Ausbeute war mit 19 Prozent zudem eher gering. Man konnte auch hier deutlich die erwartete *cis/trans*-Isomerie der Doppelbindung in Form von zwei Spots auf einem DC der sauberen Fraktion erkennen, diese aber wiederum nicht in einem präparativen Maßstab voneinander trennen.

88 zeigte im Absorptionsspektrum zu den Cyclophanen **85**, **86** und **87** bezüglich Lage und Struktur der Banden ein ähnliches Verhalten und fluoreszierte zudem stark in Lösung mit einer hohen Quantenausbeute von 69 Prozent. Im Fluoreszenzspektrum wurde zusätzlich eine weitere hypsochrome Bande bei 630 nm detektiert (Abbildung 108). Das Spektrum war mit Ausnahme einer kurzwelligen Bande bei 538 nm analog **85** spiegelbildlich zur Absorption. Die Struktur konnte nur durch ein Molekülfragment, bei dem eine Methylgruppe abgespalten wurde, massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

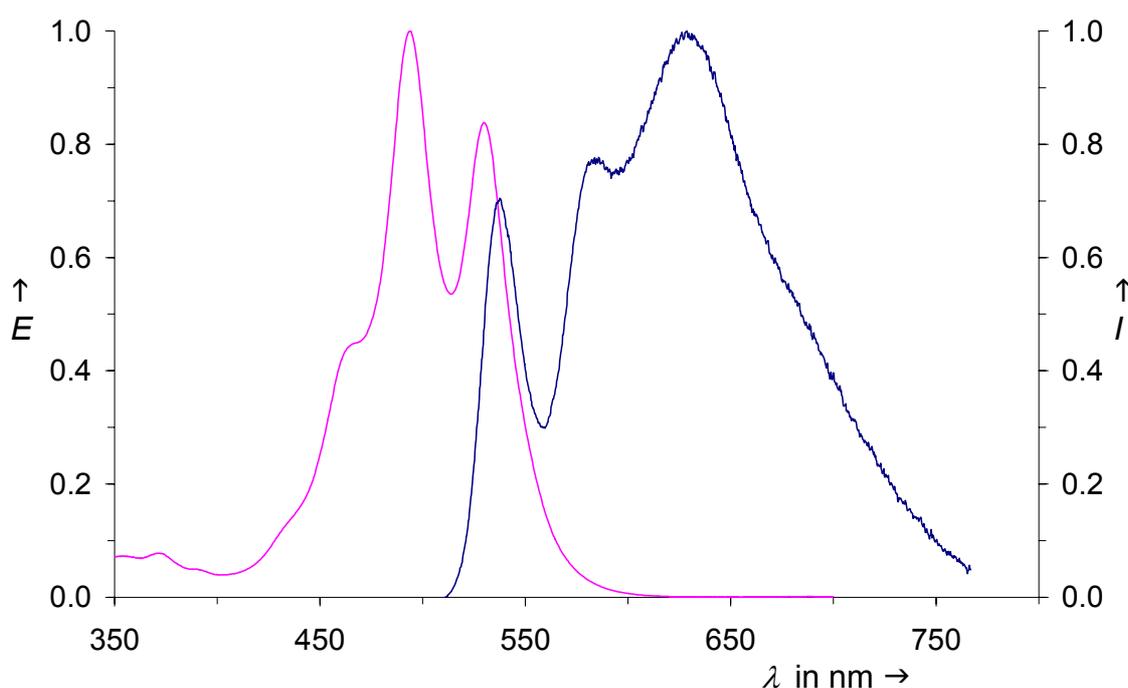


Abbildung 108: Optischen Spektren des unsymmetrischen Perylenophans **88**

Von den Perylenophanen **87** und **88** wurden jeweils eine Messreihe der Fluoreszenzquantenausbeuten in einem binären Gemisch aus 1,1,1-Trichlorethan und 1-Butanol durchgeführt. Die Messungen wurden dabei in dem unpolaren reinen Solvens, 1,1,1-Trichlorethan, begonnen und die Polarität der Lösung sukzessive durch Zugabe von 1-Butanol bis zum Maximalwert von 100 Prozent Alkohol erhöht. Die Quantenausbeuten nahmen dabei mit steigender Polarität der Lösung ab; beispielsweise sanken die Werte des Perylenophans **88** von 67 (reines 1,1,1-Trichlorethan) auf 36 Prozent (1-Butanol). Es konnte somit gezeigt werden, dass die spektralen Eigenschaften der Cyclophanstrukturen deutlich vom verwendeten Medium abhängen.

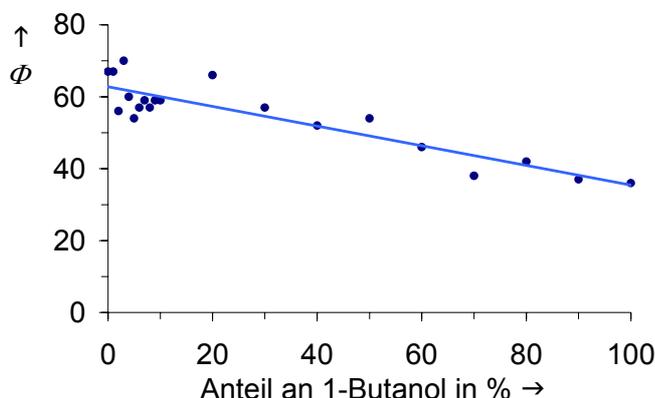


Abbildung 109: Lineare Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute von **88** im binären Gemisch aus 1,1,1-Trichlorethan/1-Butanol; die Abszisse beschreibt den Anteil an 1-Butanol zwischen 0 und 100 Prozent

Die Umsetzung des Monochromophors **48** mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation konnte prinzipiell zu zwei unterschiedlich orientierten Cyclophanen führen. Bei Cyclophan **89a** wird eine coplanare Anordnung der Übergangsmomente, bei **89b** eine gewinkelte Stellung der Chromophore realisiert.

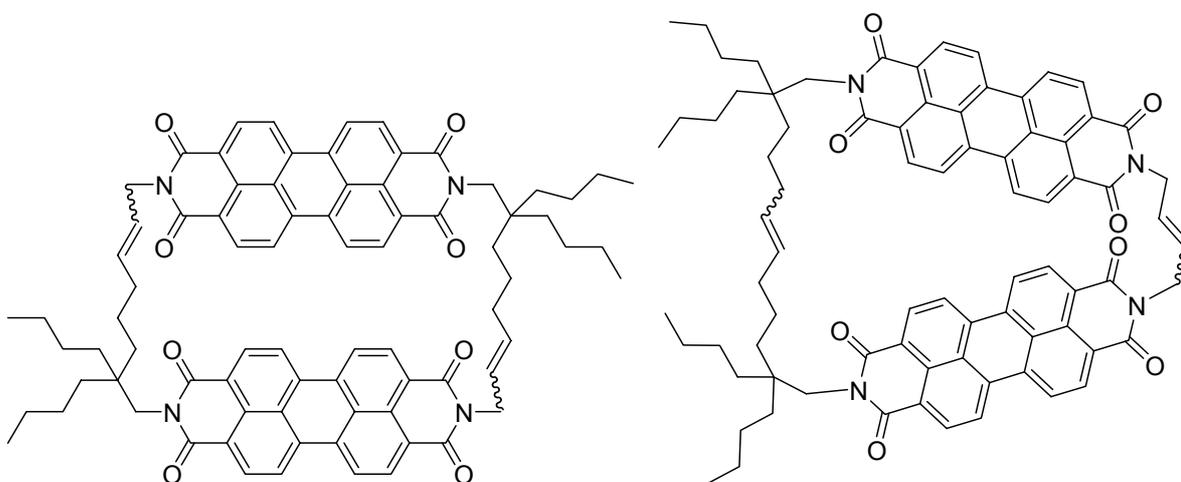


Abbildung 110: Unsymmetrische Perylenophane **89a** und **89b**

In der Tat konnte auf Dünnschichtchromatogrammen die Bildung von zwei rot-leuchtenden Fraktionen, bestehend aus den jeweiligen *cis/trans*-Gemischen, beobachtet werden. Diese konnten aber aufgrund des pigmentartigen Charakters der beiden Farbstoffe **89a** und **89b** nur schwer voneinander getrennt werden. Wegen der punktsymmetrischen Struktur wurde **89a** die geringere Polarität und damit ein größerer R_f -Wert zugeordnet. **89a** wurden demzufolge als erste während der Chromatographie vor **89b** eluiert und in deutlich geringerer Ausbeute erhalten.

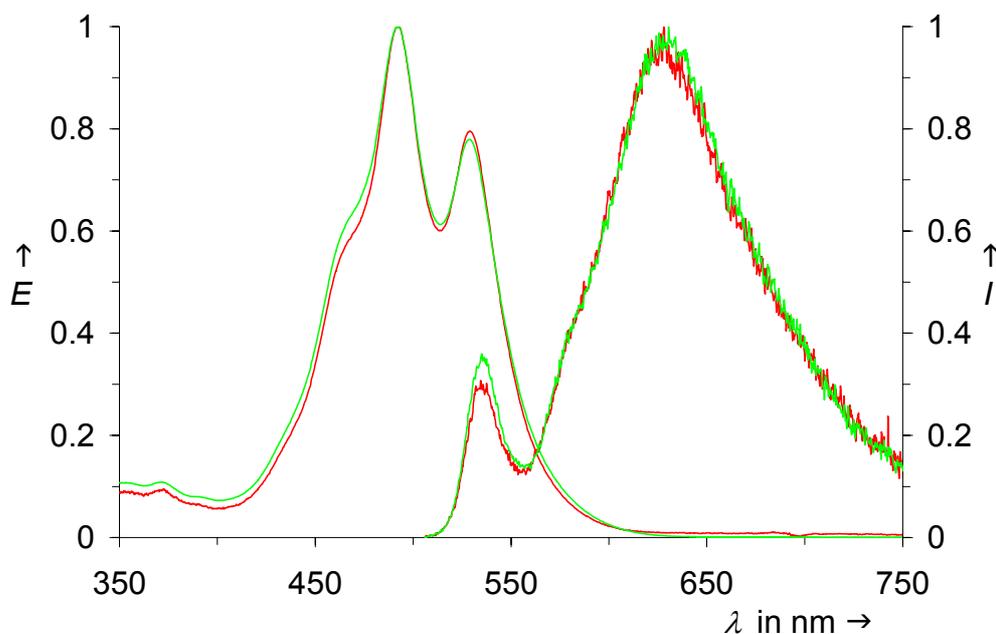


Abbildung 111: Optische Spektren der Perylenophane 89a (rote Linie) und 89b (grüne Linie)

Ein eindeutiger Nachweis für die beiden Strukturen konnte massenspektrometrisch nicht erbracht werden. Es wurden im Bereich der Molekülpeaks mehrere Signale gefunden, die ein Indiz für die Existenz der beiden Strukturen sein könnten. Die räumlich nahe Fixierung zweier Übergangsmomente wurde aber eindeutig durch die optischen Spektren belegt. Die Absorptions- und die Emissionsbanden beider Verbindungen glichen den bisher diskutierten Cyclophanen **85**, **86**, **87** und **88**, zeigten aber untereinander deutliche Unterschiede. Aufgrund der etwas schwächeren Intensität der langswelligen Absorptionsbande ergaben sich die stärkeren intramolekularen Wechselwirkungen aber überraschend für das C₂-symmetrische Cyclophan **89b**. Eine plausible Erklärung für dieses Phänomen kann die starrere Fixierung der Übergangsmomente durch die kurzketzige *N-N*-Verknüpfung in dieser Struktur sein. Dagegen weist **89a** durch die gleichmäßig langen Alkenylketten eine höhere Flexibilität auf und kann so leichter ausweichen.

Die vorgestellten Perylenophane **85**, **86**, **87**, **88**, **89a** und **89b** zeigten alle die bereits bei den Bichromophoren **82** und **83** erwähnte Labilität. Bereits nach wenigen Stunden konnte mittels

Dünnschichtchromatogrammen eine deutliche Zersetzung der Cyclophane in eine Vielzahl nicht identifizierbarer farbiger Spaltprodukte erfasst werden. Eine mögliche unerwünschte Nebenreaktion könnte eine Autoxidation der Doppelbindungen sein. Um dies zu verhindern wurde eine Derivatisierung der Olefin-Gruppen zu Einfachbindungssystemen versucht, um so stabile Farbstoffe analog der Struktur von Cyclophan **84** zu erreichen. In Form von Vorversuchen wurde daher eine Hydroborierungs-Reaktion an den Monochromophoren **23a** und **23d** versucht. Die Umsetzung von **23d** mit 9-BBN oder von **23a** mit Catecholboran und einem Rhodium-Komplex^{XXIII} führte aber zu keiner Reaktion. Es konnten nach der Reaktionsdurchführung nur die Edukte in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Weiterhin führte die Umsetzung von **23a** mit Boran in THF wohl zu einer merklichen Umsetzung, jedoch konnte das resultierende Produktgemisch nicht in seine Komponenten getrennt werden. Die Hydroborierung wurde daher nicht auf die Perylenophane übertragen. Auch eine heterogene Hydrierung des Cyclophans **87** mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle wurde versucht; nach der Reaktion wurde aber lediglich die Zersetzung des Produktes festgestellt.

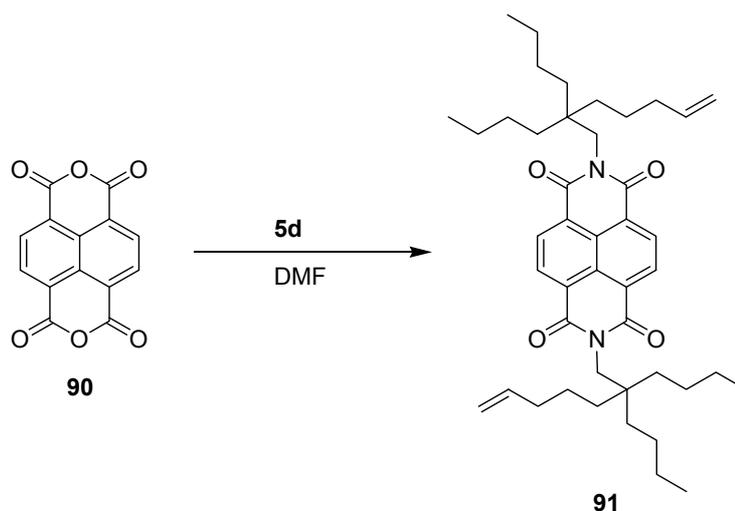


Abbildung 112: Synthese des Naphthalinbisimids **91**

Die Domino-Metathese-Reaktion sollte schließlich noch auf die kleineren Naphthalin-bis(dicarboximide) übertragen werden. Cyclophan-Strukturen mit Naphthalin als Struktureinheit wurden in der Literatur bereits beschrieben und deren Absorptionsspektren diskutiert.¹¹⁸ Die Synthesen solcher Verbindungen waren allerdings sehr aufwendig und führten nur zu geringen Ausbeuten. Die zweifache Metathese würde folglich auch hier eine erhebliche Erleichterung der Reaktionsführung bringen. Um ein vergleichbares Substrat für die metathetische Kreuzkupplung zu erhalten, wurde Isochromeno[6,5,4-def]isochromen-1,3,6,8-tetraon **90** mit dem Amin **5d** in

^{XXIII} RhCl(CO)(PPh₃)₂; diese Verbindung wurde freundlicherweise von Arbeitsgruppe Prof. Dr. Ingo Lorenz zur Verfügung gestellt.

DMF kondensiert und das Naphthalin-Bismid **91** als farbloser Feststoff erhalten. Die anschließende Metathese führte zwar zu einer Kreuzkupplung von **91**, jedoch nicht zur Bildung eines Cyclophans. Die Auswertung der MS- und GPC-Analysen ergab zwar eine zweikernige Naphthalin-Spezies, deren Molekulargewicht aber kleiner im Vergleich zum Cyclophan **92** war.

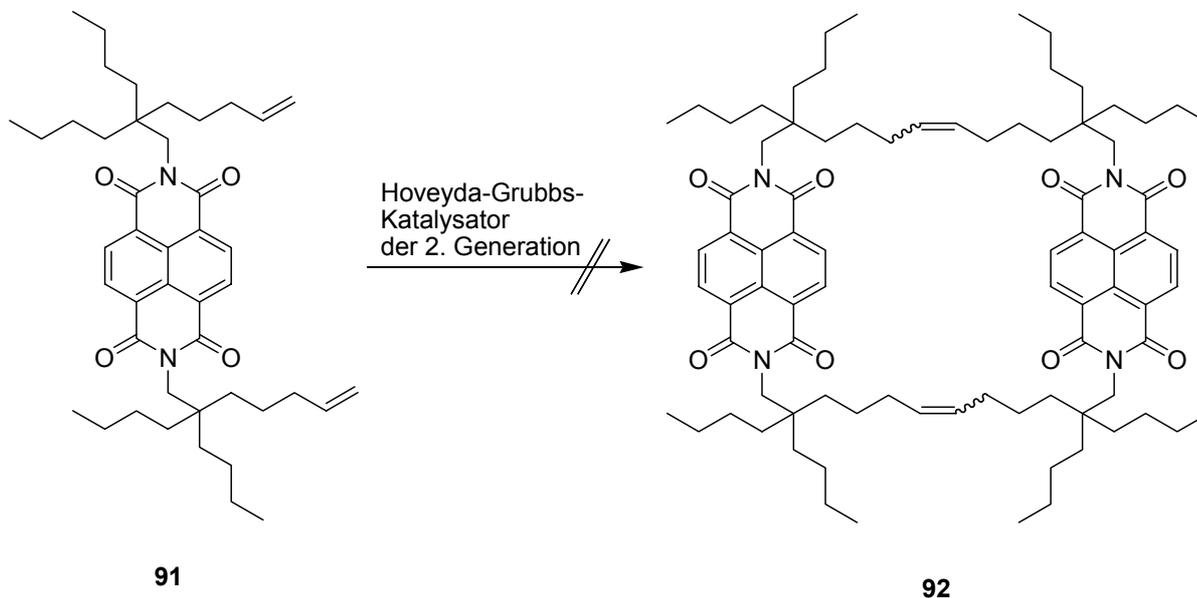


Abbildung 113: Syntheserversuch des Cyclophans **92** ausgehend von **91**

Um eine Hinderung der Metathese durch die der langen Alkylketten von **91** bei der Synthese von **92** ausschließen zu können, wurde mit 2,7-Diallyl-benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon **93** durch die Kondensation von Allylamin mit **90** in Wasser ein sterisch weniger anspruchsvolles Substrat hergestellt. Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse ergab, dass die *N-N*-Verbindungsachsen von **93** im Kristall um 60° zueinander verdreht und die Moleküle in Form von Dimerenpaaren entlang der Flächendiagonalen gestapelt waren. Man konnte so eine Vororientierung der Moleküle im Kristall erkennen.

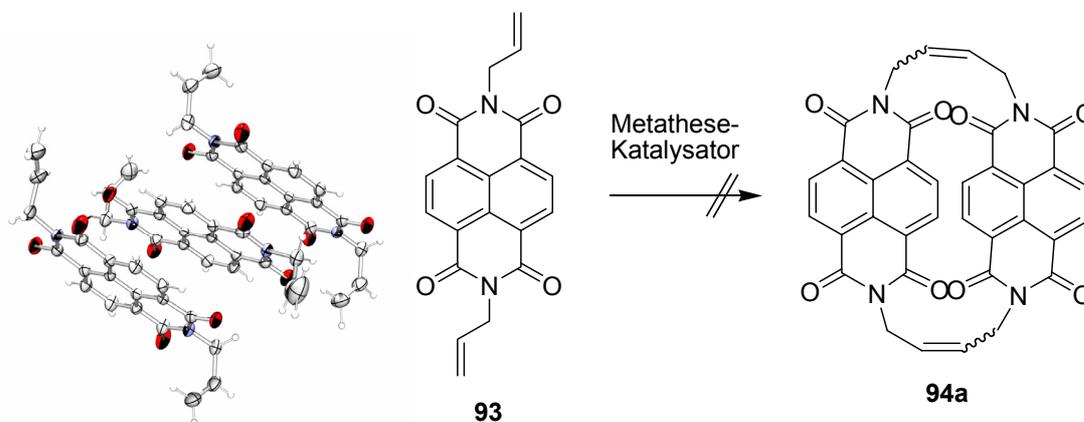


Abbildung 114: Strukturformel und Röntgen-Kristallstruktur von 2,7-Diallyl-benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon **93**

93 konnte ebenfalls nicht mit der zweifachen Metathese-Reaktion zum Ringsystem geschlossen werden. Die massenspektrometrische Analyse des Rohproduktes ergab neben dem Fragmentierungsmuster des Ausgangsmaterials **93** die offene zweikernige Verbindung **94b**.

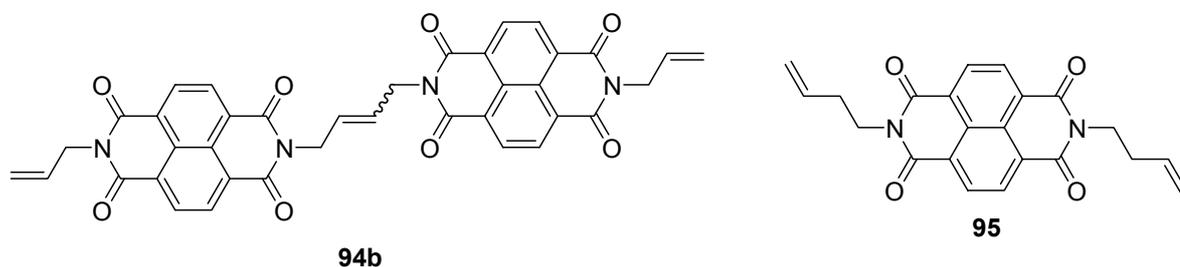


Abbildung 115: 2,7-Di-but-3-enylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon **95**

Eine Verlängerung der Spacerkette konnte durch die Umsetzung von But-3-enylamin Hydrochlorid mit **90** zu **95** analog der Synthese von **93** nicht erreicht werden. Das längerkettige But-3-enylamin besitzt offensichtlich für die Reaktion in Wasser bereits einen zu lipophilen Charakter und reagierte daher mit dem Anhydrid nur schlecht. Das Produkt konnte durch das Fragmentierungsmuster eindeutig nachgewiesen, aber aufgrund der geringen Menge nicht reinst isoliert werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die zweifache Metathese-Reaktion bei symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden in einem Schritt zur Bildung von Cyclophanstrukturen führt. Offensichtlich ist aber die Aggregation zweier Moleküle nach der ersten Verknüpfung ein wesentlicher Aspekt, da die Ergebnisse der Perylenchromophore nicht auf Naphthalin-Systeme übertragbar waren. So erwies sich die Metathese-Reaktion, wie erwartet, als günstiges Synthesewerkzeug zum raschen Aufbau von orientierten, zweikernigen Farbstoffmolekülen.

3 Aufbau und Untersuchungen von „kartesischen Farbstoffen“

Wie in den vorigen Abschnitten beschrieben unterliegen Chromophore, die sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden, elektronischen Wechselwirkungen, die sich generell mit der Excitonentheorie erklären lassen.¹¹⁹ Als mögliche räumliche Konstruktionen wurden bisher parallele,¹¹⁴ lineare⁸⁹ oder windschiefe Anordnungen^{120,121} realisiert und untersucht. Es blieb allerdings noch ungeklärt, wie sich eine exakte orthogonale Stellung der Chromophore zueinander auf das Absorptionsverhalten auswirkt, oder ob Wechselwirkungen durch eine solche Anordnung sogar vollständig gelöscht werden.

Es wurde daher die Synthese von komplexen Farbstoffen mit je einem Chromophor entlang der drei Raumachsen durchgeführt. Als Grundstruktur und gleichzeitig starrer „Backbone“ der räumlichen Geometrie wurde ein gut zugängliches Tribenzotriquinacen-System^{122,123,124,125,126,127,128,129} verwendet, das zusätzlich an der μ -Position zur Stabilitätssteigerung methyliert wurde.¹³⁰ Genauere Strukturuntersuchungen belegten, dass zwei Sätze in dieser Struktureinheit existieren, bei denen jeweils drei C–H-Bindungen zueinander orthogonal und daher in Richtung der drei Raumachsen stehen.¹²² **96** wurde dreifach nitriert und ein Gemisch der isomeren und racemischen Trinitro-Verbindungen **97a** und **97b** erhalten (Abbildung 116); das Rohgemisch wurde direkt zu den Triaminen **98a** und **98b** reduziert. Eine Trennung der Isomere war sowohl bei den Trinitro- als auch bei den Triaminoverbindungen nicht möglich.^{XXIV} Es wurde deshalb das Gemisch der beiden Triamine mit den Perylenimidanhydriden **2** und **25** umgesetzt und daraus ein Isomerengemisch der Farbstoffe **99** und **100** erhalten.

Da die Perylenbisimide nur einen Übergang im sichtbaren Bereich zeigen, der zusätzlich exakt in Richtung der Verbindungslinie zwischen beiden Stickstoff-Atomen polarisiert ist, und die Substituenten an den Dicarboximid-Einheiten die Absorptionseigenschaften der einzelnen Chromophore nicht beeinflussen, eignen sie sich auch hier als ideale Modellsubstanzen zur Untersuchung der möglichen elektronischen Interaktionen.

^{XXIV} Alle Syntheseschritte der Triquinacen-Systeme wurden von Herrn Jörg Strübe unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Kuck an der Universität Bielefeld durchgeführt.

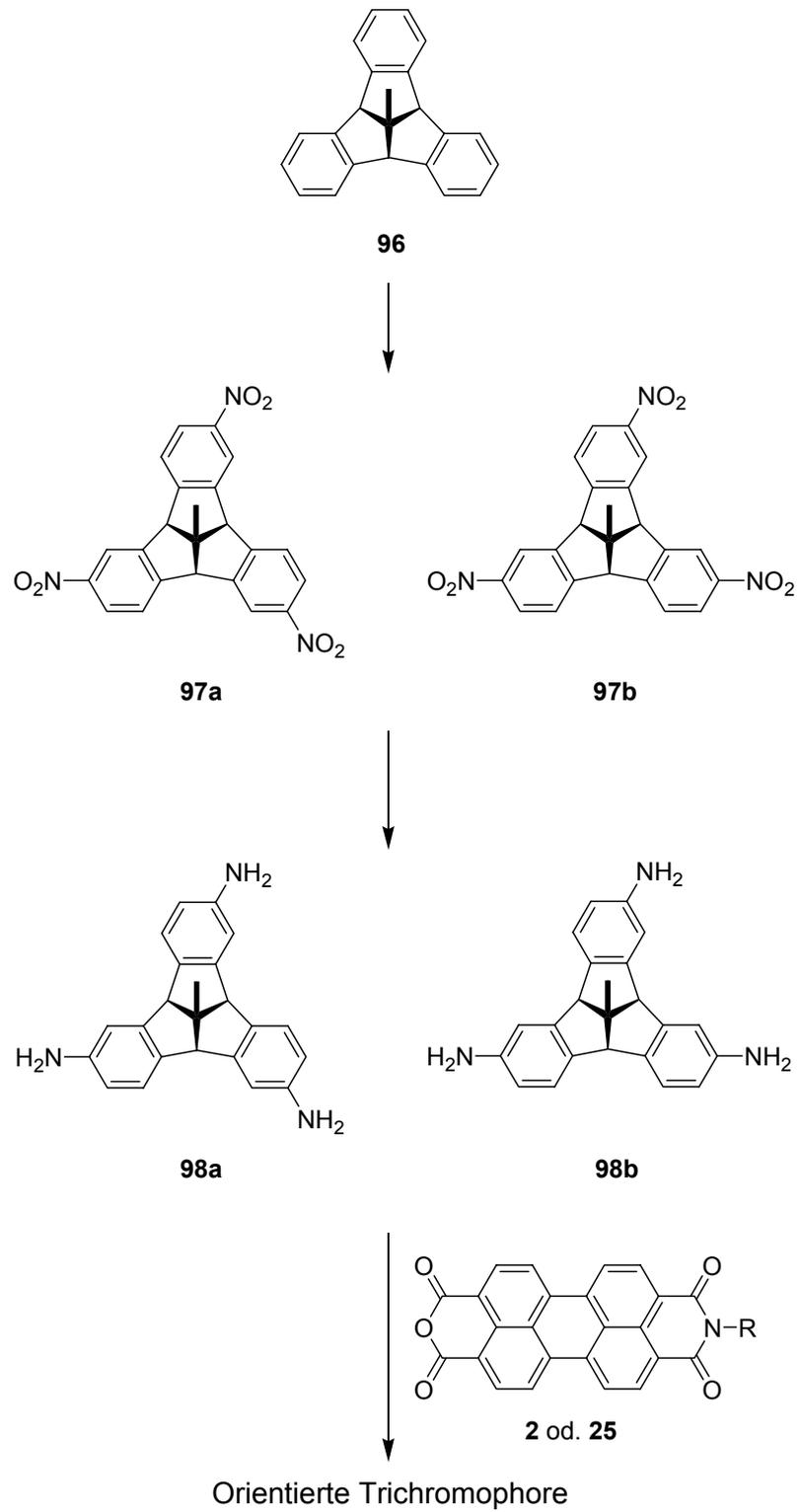
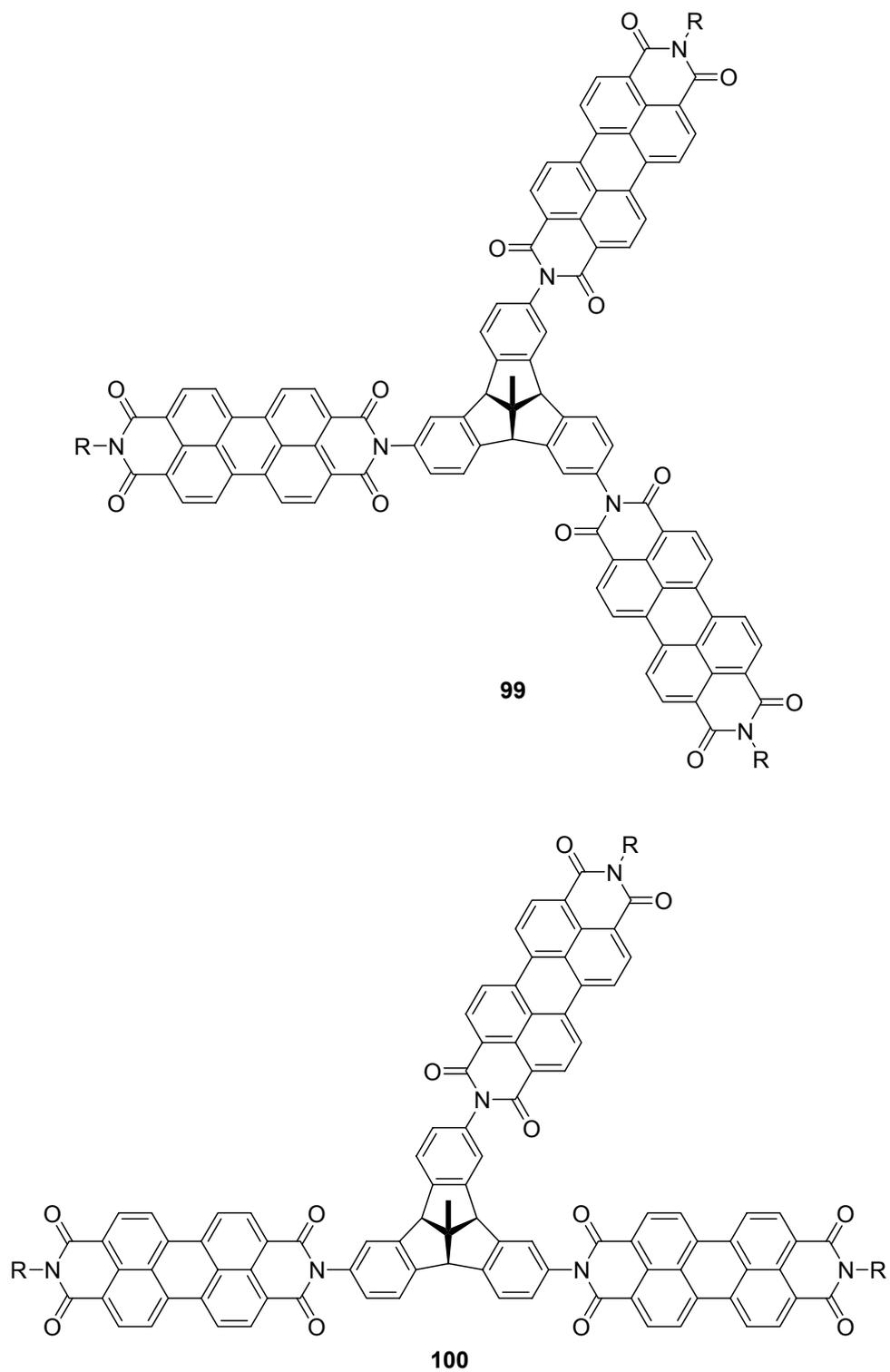


Abbildung 116: Schema der Synthese von Isomeren Triaminotriquinan-Systemen



99, 100 R

a CH(C₆H₁₃)₂

b CH(C₉H₁₉)₂

Abbildung 117: Isomere Trichromophore 99 und 100

Die Farbstoffrohgemische konnten chromatographisch erheblich leichter in die einzelnen Isomere aufgetrennt werden als die Triquinan-Vorstufen mit kleinerem Molekulargewicht. Verbindung **100a** wurde nach Säulenchromatographie direkt als Reinsubstanz eluiert. **99a** war im Verhältnis dazu schlechter abtrennbar und konnte nur durch präparative Dünnschichtchromatographie isoliert werden. Jedoch gelang aber die Trennung der Isomere des an sich leichter löslichen Trichromophors **99b** und **100b** aufgrund von identischen R_f -Werten auch über diese Methode nicht. Die Spektren wurden daher als Mischung der beiden Isomere aufgenommen.

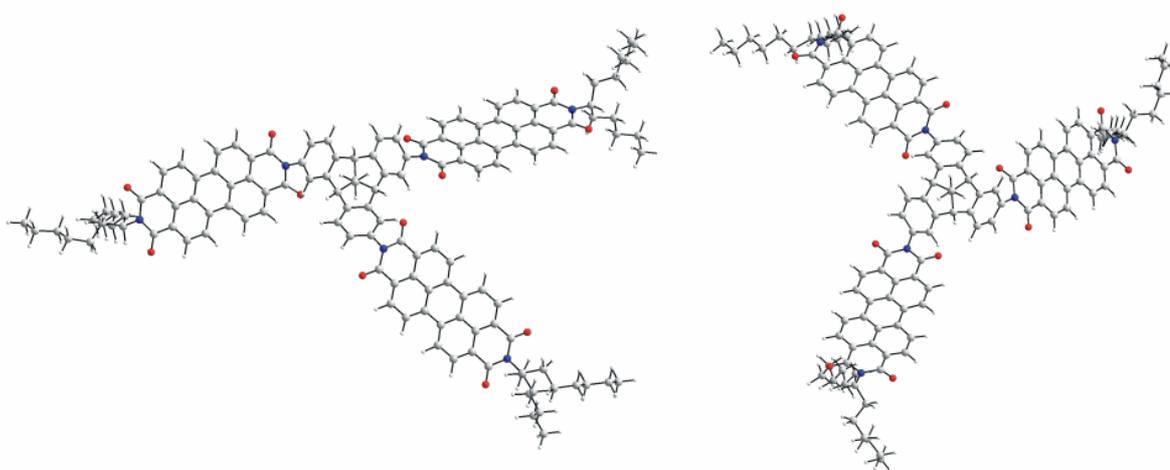


Abbildung 118: Quantenchemisch berechnete Strukturen der Trichromophore 99a (re.) und 100a (li.)

Die Geometrie der Verbindungen **99a** und **100a** wurde zusätzlich mit quantentheoretischen Methoden berechnet.^{131,132} Daraus ergab sich, dass der Trichromophor **99a** eine dreizählige Drehachse und damit eine C_3 -Symmetrie aufweist. Daneben liegen die $N-N$ -Verbindungsachsen und damit die Übergangsmomente der einzelnen Chromophore exakt orthogonal zu einander. Die Strukturberechnung ergab zudem, dass der $N-N$ -Abstand der benachbarten Chromophore von **99a** etwa 8.5 Å beträgt und somit kurz genug für Wechselwirkungen wäre. Dagegen findet man bei dem isomeren Trichromophor **100a** $N-N$ -Abstände zwischen zwei benachbarten Chromophoren von 6.5 Å für den kürzesten, über 9 Å für den weitesten und ebenfalls 8.5 Å für die beiden ähnlich zur Struktur **99a** angeordneten Chromophore. Diese geometrischen Berechnungen stehen im völligen Einklang mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Verbindungen. Die drei Protonen der kondensierten fünf-gliedrigen Ringe ergaben für das C_3 -symmetrische **99a** ein Singulett während die Signale des unsymmetrischeren **100a** in drei Signale aufgespalten waren.

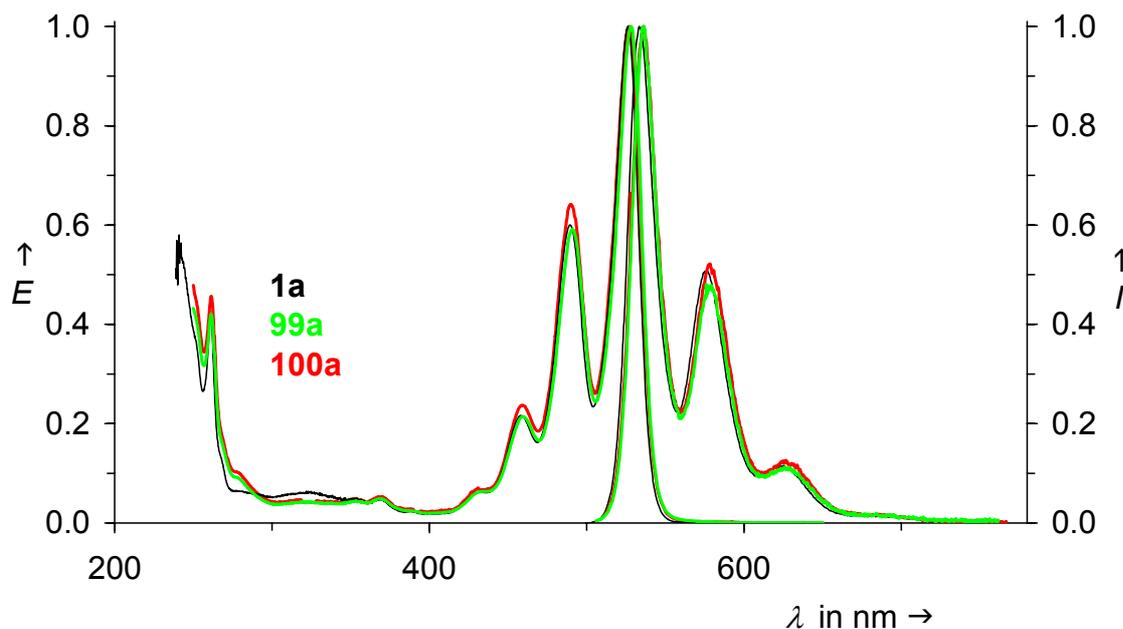


Abbildung 119: Vergleich der beiden isomeren Trichromophore **99a** und **100a** mit dem Monochromophor **1a**

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **99a** und **100a** zeigten die typische Schwingungsstruktur der Perylenbisimide. Die Spektren der Mischungen aus **99a** und **100a** sowie **99b** und **100b** waren nahezu identisch, obwohl der solvatisierende Effekt der längerkettigen Alkylsubstituenten bei **99b** und **100b** deutlich ausgeprägter sein müsste. Aggregationseffekte in den Spektren konnten daher vernachlässigt werden und die Absorptions- und Fluoreszenzbanden in Abbildung 119 repräsentierten somit isolierte Moleküle.

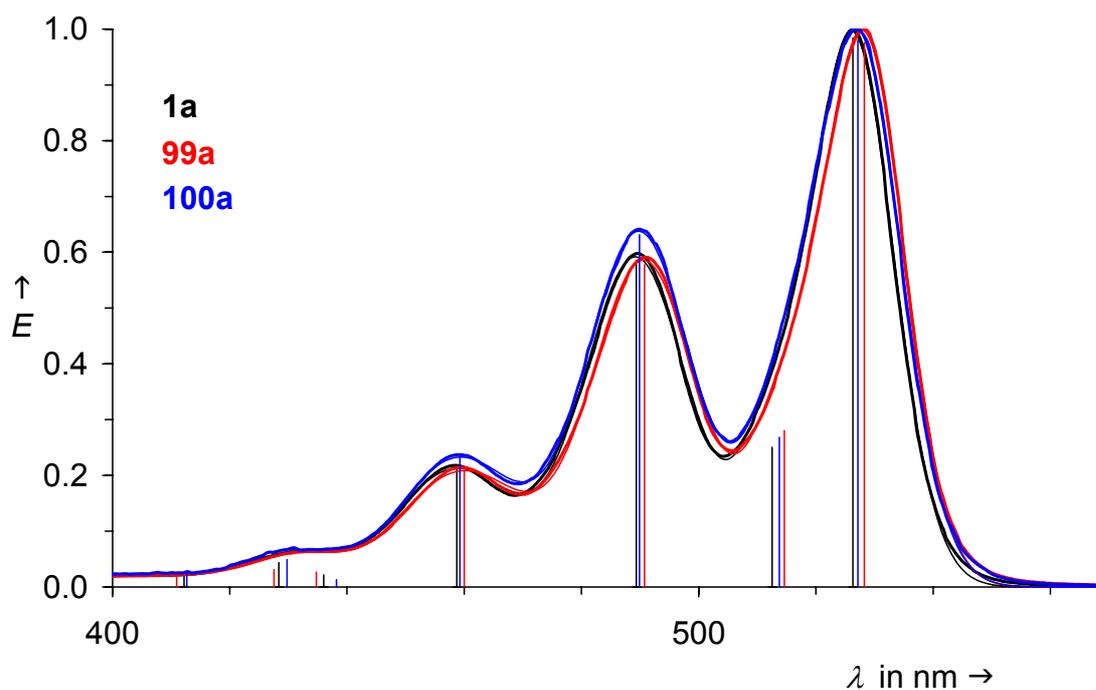


Abbildung 120: Gauss-Analyse der Trichromophore **99a** und **100a**, sowie dem Referenzfarbstoff **1a**

Durch die orthogonale Stellung aller Chromophore des Farbstoffs **99a** zueinander sind die Übergangsmomente elektronisch perfekt entkoppelt. Als Konsequenz daraus ergibt sich ein Absorptionsspektrum, das identisch zu dem des vergleichbaren Monochromophors **1a** ist. Man konnte lediglich eine geringe bathochrome Verschiebung aufgrund der unterschiedlichen Substitution an den beiden Stickstoff-Atomen beobachten. Die vollständige Entkopplung der Chromophore konnte durch erfolgreiche Gauss-Analysen des Monochromophors **1a** und des Trichromophores **99a** demonstriert werden (Abbildung 120).^{133,134} Das Linienmuster der theoretischen Berechnungen sowie der Experimente liegen identisch übereinander. Im Gegensatz dazu sind bei Verbindung **100a** nur zwei der drei Übergangsmomente orthogonal ausgerichtet und die beiden näher benachbarten Chromophore nehmen in ihren Übergangsmomenten einen Winkel von weniger als 90 ° ein. Das daraus resultierende *H*-Aggregat Analoge zeigte eine nennenswerte Verstärkung der hypsochromen Schwingungsbande aufgrund der resultierenden Excitonen-Wechselwirkung.⁹ Die Abweichungen konnten ebenfalls durch eine Gauss-Analyse bestätigt werden. Die unterschiedliche räumliche Ausdehnung der Verbindungen **99a** und **100a** wurde zusätzlich durch GPC-Messungen in Form von unterschiedlichen Retentionszeiten gezeigt.^{xxv} Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen **99a** und **100a** sind ebenfalls sehr ähnlich zum Monochromophor **1a**. Die Fluoreszenzquantenausbeuten von annähernd 100 Prozent zeigten zudem, dass die Chromophore der Verbindung **99** unabhängig von einander operieren und sich wie drei unabhängige, nicht aggregierende Moleküle in Lösung verhalten. Aggregationseffekte würden typischerweise zu einer Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeuten führen.

Das Konzept der orthogonal arrangierten Chromophore ist sehr interessant für die Technik als molekulare Elektronik oder als molekulare Schalteinheiten. Diese neuen Strukturelemente stellen einen Knotenpunkt dar, an denen die Chromophore unabhängig voneinander ihre Funktion ausüben können. Durch die Entkopplung der Übergangsmomente könnten sogar mehrere Anregungszustände auf einem Molekül untergebracht werden, ohne dass es zu einer Desaktivierung kommen würde.

^{xxv} Die Retentionszeiten bei einer Größenausschlusschromatographie sind indirekt proportional zu den Hydrodynamischen Volumina der applizierten Moleküle

C.ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Farbstoffe auf Basis der Perylenbisimide als Substrate für metallkatalysierte Kupplungsreaktionen synthetisiert. Es wurden dazu verzweigte Alkenylamine und Farbstoffvorstufen hergestellt und im Anschluss zu symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit derivatisierbaren Endgruppen umgesetzt.

Durch die Kristallisation des symmetrisch substituierten Perylenbisimids **23d** und des unsymmetrisch substituierten Farbstoffs **43** konnte zusammen mit dem Perylentetraester **69** ein interessanter Zusammenhang zwischen der intermolekularen Wechselwirkungen von Chromophoren durch Packungseffekte und der Orientierung der elektronischen Übergangsmomente mit den makroskopischen Eigenschaften der Kristallite hergestellt werden.

Die Ausdehnung des aromatischen π -Systems von **1** kombiniert mit der Veränderung der Akzeptoreigenschaften der Imidgruppen führte zu den stark bathochrom verschobenen Monochromophoren **71a** und **71b**. Diese konnten vollständig in die beiden Konstitutionsisomeren getrennt und das Aggregationsverhalten in Lösung untersucht werden. Als Vergleichssubstanzen mit einem ähnlichen farbgebenden System wurden die Heterobichromophore **72a** und **72b** hergestellt und deren Verhalten in saurer und in basischer Lösung mittels optischer Spektroskopie verfolgt.

Mit der Kreuzmetathese konnten durch die Katalyse mit dem Grubbs-Katalysator der 2. Generation und dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation homobichromophore Perylenfarbstoffe hergestellt werden. Je nach Spacer zwischen den beiden Perylenkernen wurden lösliche (**78** und **79**) und schwer lösliche Farbstoffe (**80** und **81**) erhalten. Verzweigte Alkylketten zwischen Chromophoren erzeugten eine nicht erklärbare Instabilität der gekuppelten Farbstoffe **82** und **83**.

Der Aufbau von Farbstoffcyclophanen wurde durch eine zweifache Metathese-Reaktion ausgehend von bifunktionalen Monochromophoren erreicht. Die Anordnung von Farbstoffen mit einer koplanaren Orientierung der Übergangsmomente führte zu starken Wechselwirkungen analog zu *H*-Typ-Aggregaten und damit zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorption und einer unerwarteten, stark bathochromen verschobenen Fluoreszenz. Es konnten die symmetrisch substituierten Cyclophane **85**, **86** und **87** und unsymmetrisch substituierten Perylenophane **88**, **89a** und **89b** hergestellt werden. Eine Derivatisierung der Doppelbindungen der Cyclophane durch Hydroborierung oder heterogene Hydrierung gelang nicht.

Durch die Kondensation der Perylenimidanhydride **2** und **25** mit einem Gemisch der Triaminotriquinacene **98a** und **98b** wurden die Trichromophore **99** und **100** hergestellt. Die Übergangsmomente der Chromophore von **99** waren dabei entlang der drei Raumachsen des

kartesischen Koordinatensystems orientiert und dadurch voneinander entkoppelt. Dies wurde durch eine Gauss-Analyse und die optischen Spektren des „kartesischen Farbstoffs“ **99a** eindeutig belegt.

Ausgehend vom Anhydrid **74** konnten durch die Kondensation mit primären Aminen die siebengliedrigen Imid-Strukturen **75a**, **75b** und **75c** erhalten werden. Die Synthese der entsprechenden Bisanhydrid- und Bisimid-Derivate gelang nicht. Bei der Untersuchung der Röntgen-Kristallstruktur der Verbindung **75b** wurde neben der starken Deformation der Imid-Gruppe ein in Bezug auf drei Substituenten planares, sp^3 -hybridisiertes C-Atom in der sekundären Alkylkette gefunden. Die veränderte Geometrie der entsprechenden CH-Gruppe wurde auch durch eine Hochfeld-Verschiebung des Signals und das stark veränderte Aufspaltungsmuster im Protonen-Kernresonanzspektrum von **75b** belegt.

Es gelang weiterhin durch eine nucleophile Substitution die gezielte Kernsubstitution von Perylenbisimiden. Es wurden hier die Monoether-Derivate **52a**, **b** und **c**, sowie das Hydroxy-Derivat **56** erhalten. Das Phenol **56** konnte vollständig durch Deprotonierung in den stark fluoreszierenden NIR-Farbstoff **57** überführt werden. Zudem gelang durch einen intermolekularen Protonentransfer nach dem ESPT-Mechanismus eine immense Vergrößerung des Stokes-Shifts von **56** auf 200 nm.

Die oxidative benzogene Diels-Alder-Reaktion an Perylenbisimiden führte nach der anschließenden Kondensation mit primären Aminen in saurer Lösung zu Benzo[*ghi*]perylene-trisimiden. Dabei wurde nur eine schwache Fluoreszenz der Aryl-substituierten Derivate **64**, **65** und **66** mit unterschiedlichen Quantenausbeuten der drei ähnlichen Verbindungen gemessen. Die Isotopen-Markierung ergab zusätzlich eine deutliche Unterscheidbarkeit der Farbstoffe **65** und **66** bezüglich des Chromatographieverhaltens. Als vergleichbare Modellsubstanzen wurden die identisch substituierten Phthalimide **67** und **68** kristallisiert und deren Röntgen-Kristallstrukturen eingehend untersucht. Es wurden deutliche Unterschiede der Kristallgitter und der Molekülgeometrie festgestellt. Zudem wurde mit dem Bisimid-Bisamid-Farbstoff **63** durch eine unerwartete Reaktion des Benzo[*ghi*]anhydrids mit dem verzweigten Amin **5a** eine neue Klasse von Farbstoffen erhalten.

D. EXPERIMENTELLER TEIL

D.1 Allgemeine Angaben und Arbeitstechniken

1 Allgemeine Hinweise

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter Verwendung von Schlenktechniken durchgeführt. Die zum Transfer von Lösungsmitteln und Reagenzien verwendeten Kanülen, Spritzen und Pipetten wurden vor Verwendung mehrmals mit Inertgas gespült. Der Arbeitsdruck der verwendeten Feinvakuumanlage wurde mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe RZ-5 der Firma Vacuubrand auf einen minimalen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt. Als Inertgase wurden wahlweise Stickstoff der Reinheit 5.0 oder Argon der Reinheit 4.8 verwendet. Überschüssige Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck an einem Rotationsverdampfer der Firma Büchi oder Heidolph bei einem Druck von 10 mbar entfernt. Die Einwaage der verwendeten Substanzen wurde an einer Analysenwaage PG503 der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg bestimmt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Vorschriften getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.^{27,135} Dichlormethan wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend über Calciumhydrid abdestilliert. Vorgetrocknetes Tetrahydrofuran wurde an einer Umlaufapparatur über Natrium/Benzophenon destilliert. Toluol wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend über Natriumdraht gelagert. Chloroform wurde 24 h über Calciumchlorid gerührt, dann 2 h über $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ refluxiert und anschließend abdestilliert.

Die Reaktionskontrolle erfolgte standardmäßig mittels Dünnschichtchromatographie. Hierzu wurden DC-Fertigplatten der Firma Merck (Kieselgel 60 F₂₅₄) und Macherey & Nagel (Alugram[®] ALOX N/UV₂₅₄) verwendet. Die Produktgemische wurden generell mit Mischungen aus Chloroform und Ethanol eluiert. Die Detektion der Substanzen erfolgte bei farblosen Verbindungen mittels UV-Licht der Wellenlänge von 254 bzw. 366 nm oder durch Einwirkung von elementarem Iod.

2 Trennverfahren

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel 60 (Merck Geduran; Korngröße wahlweise 0.040-0.063 μm oder 0.063-0.200 μm) oder Aluminiumoxid (Macherey&Nagel, AlOx basisch) durchgeführt. Je nach Menge und Löslichkeit der Substanzen wurden Glassäulen mit einer Größe von 250×24 , 400×44 , 500×44 , 600×34 , 700×54 , 780×44 , 780×75 und 800×42 mm mit eingesetzter D2-Glasfritte verwendet.

Schwer trennbare Substanzgemische wurden mit einer Sepacore Mitteldruck-Chromatographie (\equiv MPLC)-Anlage (Medium Pressure Liquid Chromatography) der Firma Büchi (Spezifikation: Pump Manager C-615, Pump Module C-605, Fraktionen Sammler C-660) automatisiert aufgetrennt. Die Abmessungen der beschichteten Drucksäulen betragen je nach Substanz und Probenmenge 15×460 , 36×460 oder 49×920 mm. Falls nötig wurde zusätzlich eine Vorsäule (Abmessung 9.6×115 mm) aufgesetzt. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40 bis 60 μm) der Firma Merck verwendet. Für die Trennungen wurden je nach Säule Flussraten von 5 bis 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und Drücke zwischen 0 bis 50 bar eingestellt. Die Detektion der einzelnen Fraktionen erfolgte mit einem zwischengeschalteten Knauer WellChrom Spektralphotometer K-2500 im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 600 nm. Die Fraktionierung wurde mit einem Linseis L 120 S 1-Kanal-y-t-Schreiber mitgezeichnet.

3 NMR-Spektroskopie

Für NMR-Analysen standen die folgenden Geräten zur Verfügung

200 MHz: Varian Mercury 200

300 MHz: Bruker ARX300 und Varian Vnmrs 300

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

600 MHz: Bruker AMX600 und Varian Vnmrs 600

Die chemischen Verschiebungen (δ) wurden bei ^1H - und ^{13}C -Spektren gegen Tetramethylsilan und bei ^{19}F -Spektren gegen Trichlorfluormethan als externen Standard in Einheiten von ppm angegeben.

| | ^1H -NMR | ^{13}C -NMR |
|-----------------|-------------------|----------------------|
| CDCl_3 | 7.26 ppm | 77.0 ppm |

Die Interpretation der Spektren erfolgte nach den Regeln der „ersten Ordnung“. Multiplizitäten wurden mit den Abkürzungen s (\equiv Singulett), d (\equiv Duplett), t (\equiv Triplett), q (\equiv Quartett), quint (\equiv Quintett) und m (\equiv Multipllett) angegeben und die zugehörigen Kopplungskonstanten ($^3J(\text{H},\text{H})$) in Hz bestimmt.

4 Optische Spektroskopie

Für die Einwaage von optischen Messlösungen wurde eine Ultramikrowaage UM3 von Mettler mit einer Genauigkeit von $\pm 0.2 \mu\text{g}$ verwendet. Als Lösungsmittel wurden Uvasol Solventien der Firma Merck eingesetzt. Sämtliche Messungen wurden in Präzisionsquarzküvetten (Dimension 10 und 1 mm) der Firma Hellma durchgeführt.

Für die Aufnahme von UV-Vis Spektren wurden die Geräte Varian Cary 5000 und Bruins Omega 20 verwendet. Falls nötig wurde mit einem Varian Water Peltier System PCB 150 die Messzelle thermostatisiert. Die Spektren wurden mit den Programmen Bruins Omegadat-10 V3.34 und Varian Cary WinUV 3.0 aufgezeichnet und ausgewertet.

Für Fluoreszenzspektren standen die Geräte Perkin Elmer LS 50 B und FS 3000 zur Verfügung. Die Messzelle am Gerät LS 50 B wurde, falls erfordert, mittels eines Julabo-Kryostaten gekühlt bzw. thermostatisiert. Bei speziellen Messungen im langwelligen Spektralbereich wurde ein R928-Detektor von Perkin Elmer verwendet. Zur Auswertung wurden die Programme Perkin Elmer FL WinLab 3.0 und FL-CG805 (Copyright von Heinz Langhals, 1994) eingesetzt. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten durchgeführt.¹³⁶

5 Größenausschlußchromatographie

Für GPC-Messungen (\equiv Gel Permeations Chromatographie) wurde ein Polymer Laboratories PL-GPC50 mit Autosampler verwendet. Für die Chromatographie wurden drei Säulen (PLgel 10 μm MIXED-B) in mit einer Gesamtlänge von 900 mm (3×300 mm) verwendet. Die Detektion der Retentionszeiten erfolgte integriert mit einem RI-Detektor (Differential-Refraktometer) und einem Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 459 nm. Als Mobile Phase kam stabilisiertes Tetrahydrofuran zum Einsatz.^{xxvi} Für die Messungen wurde das System auf 40 °C temperiert und für die Messungen eine Flussrate von $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt. Die Messlösungen hatten eine Konzentration von ca. $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Zur Kalibration wurden engverteilte Polystyrol-Standards vom Polmer Laboratories verwendet.

6 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden wahlweise an einem Perkin Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spektrometer, FT 1000 oder BX II FT-IR-Spektrometer aufgezeichnet.

^{xxvi} Stabilisierung mit 250 ppm BHT (4-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butyltoluol)

Sofern ein Spektrometer ohne Diamantzelle benutzt wurde, sind flüssige Proben als Film zwischen Kaliumbromid-Platten und feste Proben als Kaliumbromid-Pressling gemessen worden. Bei Messungen an einem Gerät mit ATR-Einheit wurden die Proben direkt auf die Probenzelle aufgetragen. Die Absorptionen wurden bei allen Messungen in der Einheit cm^{-1} angegeben und erstrecken sich über einen Bereich zwischen 400 bis 4000 Wellenzahlen. Für die qualitative Charakterisierung der Banden wurden folgende Abkürzungen benutzt: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), breit (br.).

7 Massenspektrometrie

Für die Messungen von EI, CI und FIB Messungen wurde ein Finnigan MAT 95 verwendet. Die eingestellten Auflösungen betragen bei Niederauflösung etwa 1000 u und bei Hochauflösung etwa 5000 u. Je nach verwendeter Methodik wurde ein Messbereich zwischen 40 und 3040 u aufgezeichnet. Elektronenstoß Ionisation (EI) und Chemische Ionisation (CI) wurden bei einer Quellentemperatur von 250 °C und einer Elektronenenergie von 70 eV durchgeführt. Für EI Spektrenvergleiche diente die NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 02 (NIST, Gaithersburg 2002), für CI wurde Isobutan als Reaktantgas bei einem Quellenaußendruck von $2 \cdot 10^{-4}$ bar verwendet. Direktverdampfungs Proben (DEP/EI, DEP/CI) wurden auf einem Platinfaden von 20 bis 1600 °C mit einer Rate von $120 \text{ Grad} \cdot \text{min}^{-1}$ geheizt, Direktinsertions Proben (DIP/EI, DIP/CI) in einem Aluminiumtiegel von 20 bis 400 °C mit einer Rate von $60 \text{ Grad} \cdot \text{min}^{-1}$. Fast Ion Bombardement (FIB) Proben wurden durch Beschuss mit 20 kV schnellen Cäsium Ionen in 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) oder Glycerin (G) Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert. APCI-Messungen (atmospheric pressure chemical ionization) wurden an einem Thermo Finnigan LTQ FT durchgeführt (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland). Die Auflösung war auf 100.000 bei m/z 400 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 50 bis 2000 u aufgenommen. Der Entladungsstrom betrug $4 \mu\text{A}$, die Verdampfertemperatur 400 °C, die Heizerkapillarentemperatur 200 °C und der Stickstoff Schießgasdruck 40 arb.^{xxvii} Elektrospray Ionisation (ESI) Messungen wurden an einer IonMax Ionenquelle mit ESI-Kopf durchgeführt (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland). Die Spraykapillarenspannung betrug 3 kV, die Heizerkapillarentemperatur 200 °C und der Stickstoff Schießgasdruck 30 arb.

^{xxvii} arb. \equiv arbitrary unit; von der Firma Finnigan Bremen frei gewählte und definierte Einheit.

8 Elementaranalytik

Zur Bestimmung der molekularen Zusammensetzung von charakterisierten Verbindungen wurde vom Mikroanalytischen Labor zur Analyse des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanteils ein Elementar Vario EL und zur Analyse des Halogenanteils ein Metrohm Titroprozessor 686 eingesetzt. Die Proben wurden zuvor wahlweise in einem Vakuum-trockenschrank bei 90 °C im Grobvakuum oder in einem Büchi GKR-51 Glasofen über Calciumchlorid im Feinvakuum getrocknet. Tiefschmelzende Proben wurden 48 bis 72 Stunden im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid und Phosphor(V)oxid gelagert.

9 Schmelzpunktbestimmung

Durchführung an einem Büchi 535 Melting Point bis zu einer Maximaltemperatur von 250 °C.

10 Röntgen-Kristallstrukturanalyse

Einkristalline Verbindungen wurden mit einem Enraf-Nonius Kappa-CCD Vierkreis-diffraktometer mit Drehanodengenerator röntgenographisch vermessen.^{XXVIII} Zur Durchführung von Tieftemperaturmessungen kam eine Kühlvorrichtung von Oxford Cryostream zum Einsatz. Zur Kristallvorauswahl wurde ein Mikroskop der Firma Leica mit Polarisationseinrichtung und Drehtisch verwendet.

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

11 Differentielle Thermoanalyse (Differential Scanning Calometry)

Angefallene DSC-Messungen wurden mit einem Setaram DSC 141 in Aluminium-Tiegel unter Stickstoff-Atmosphäre aufgezeichnet. Die Heizrate betrug $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

12 Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel

Die während der Versuche verwendeten Lösungsmittel und Standardreagenzien wurden von der Zentralen Versorgung des Departments Chemie bezogen. Für die Synthesen eingesetzte

^{XXVIII} Hier sei mein spezieller Dank an Herrn Dr. Peter Mayer für seine andauernde Motivation gerichtet.

^{XXIX} Ich danke hier den beteiligten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Schnick; vor allen seien hier Juliane Kechele und Andreas Sattler erwähnt.

Feinchemikalien wurden wahlweise von Acros, Fluka, Lancaster oder Sigma-Aldrich bezogen und wurden, sofern nicht speziell angeführt, ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.^{xxx}

Die beschriebenen Amine mit sekundären Alkyl-Resten („Schwalbenschwanz-Reste“),^{xxxI} sowie das aromatische 2,5-Di-*tert*-butylphenylamin wurden nach Standardvorschriften synthetisiert und gereinigt.^{41,20} Die anschließenden Synthesen zu den symmetrischen Derivaten der 2,9-Bis-(alkyl/aryl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'eff'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraone, die partielle Verseifung zu den 9-(Alkyl/Aryl)-2-benzopyrano-[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraonen sowie die Darstellungen der *N,N*-9-Bis(alkyl/aryl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3;8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydride wurde ebenfalls nach gut ausgearbeiteten Standardvorschriften durchgeführt.^{19,22,75}

2,6,10 - Triamino - (4b,8b,12b,12d - tetrahydro - 12d - methylidibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden und 2,6,11-Triamino-(4b,8b,12b,12d-tetrahydro-12d-methylidibenzo[2,3:4,5]-pentaleno[1,6-*ab*]inden wurden freundlicherweise von Herrn Professor Dr. Dietmar Kuck (Universität Bielefeld) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

^{xxx} Eine detaillierte Auflistung und Spezifikation der verwendeten Feinchemikalien befindet sich im Anhang dieser Arbeit ab Seite 294.

^{xxxI} Hierbei wurden die Amine 1-Butylpentylamin, 1-Hexylheptylamin, 1-Octylnonylamin und 1-Nonyldecylamin erhalten.

D.2 Synthese Vorschriften und Analytik

1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift I zur Alkylierung von Säurenitrilen

Zu einer Lösung von 2.2 Äquiv. frisch destilliertem Diisopropylamin in absolutem THF werden bei 0 °C unter Stickstoff 2.2 Äquiv. *n*-Butyllithium (als 2.5 M Lösung in Hexanfraktionen) über 20 Minuten zugegeben und die entstehende, gelbe Lösung 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Zu der LDA-Lösung wird schließlich 1 Äquiv. des jeweiligen Säurenitrils (falls nötig als Lösung in wenigen mL THF abs.) und anschließend 2.2 Äquiv. Alkyljodid (als Lösung in THF abs.) über einen Tropftrichter zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird weitere 2 h bei 0 °C gerührt, die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht weiterhin gerührt.

Die Reaktion wird durch die Zugabe von 100 mL Wasser gequencht und das Reaktionsgemisch dreimal mit je 100 mL Et₂O extrahiert. Die gesammelten Etherphasen werden schließlich zweimal mit je 50 mL 2 M Salzsäure und mit 50 mL Kochsalzlösung ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei reduziertem Druck erhält man das Produkt nach fraktionierter Vakuumdestillation.

Allgemeine Arbeitsvorschrift II zur Reduktion von verzweigten Säurenitrilen mit Lithiumaluminiumhydrid

1.55 Äquiv. Lithiumaluminiumhydrid werden in absolutem Diethylether unter Stickstoff suspendiert und 1 Äquiv. des jeweiligen Säurenitrils (gelöst in wenig Diethylether) über einen Tropftrichter langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die graue Suspension 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit 30 proz. Natronlauge stark basisch gestellt und mit 100 mL Wasser verdünnt. Das Rohgemisch wird dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen einmal mit 50 mL ges. Kochsalzlösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt erhält man nach fraktionierter Vakuumdestillation.

Allgemeine Arbeitsvorschrift III zur Reduktion von verzweigten Säurenitrilen mit Red-Al[®]

Eine 70 proz. Lösung von Natrium Bis(2-methoxyethoxy)aluminiumdihydrid in Toluol abs. (folgend als Red-Al[®] bezeichnet) wird unter Stickstoff in einem Dreihalskolben vorgelegt und zum Rückfluss erhitzt. In diese Lösung wird langsam das in wenig Toluol gelöste Säurenitril über 15 Minuten zugetropft und anschließend das Reaktionsgemisch 4 h weiter unter Rückfluss erhitzt. Das Rohgemisch wird auf 0 °C gekühlt, mit 30 proz. Natronlauge stark basisch gestellt und mit 100 mL Wasser verdünnt. Das 2-Phasengemisch wird dreimal mit jeweils 150 mL Diethylether extrahiert und die organischen zweimal mit jeweils 200 mL Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt im Vakuum fraktioniert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift IV zur Synthese von hochschmelzenden, symmetrischen Perylenbisimiden

Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon wird (unter Argon, sofern angegeben) mit Imidazol überschichtet und zusammen mit einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat bei 140 °C geschmolzen. In die Schmelze wird das Amin getropft und die entstehende, metallisch-glänzende Reaktionslösung 4 h bei 140 °C weiterhin gerührt. Das Gemisch wird mit Ethanol in einen Erlenmeyerkolben überführt und das Rohprodukt durch die Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Der braunrote Niederschlag wird über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert, mit reichlich Wasser und Methanol zum farblosen Filtratablauf gewaschen und über Nacht bei 110 °C getrocknet. Zur Reinigung wird der Farbstoff in wenig Chloroform aufgenommen und chromatographisch aufgetrennt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift V zur Synthese von tiefschmelzenden, symmetrischen Perylenbisimiden

Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon wird (unter Argon, sofern angegeben) mit Imidazol überschichtet und zusammen mit einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat bei 140 °C geschmolzen. In die Schmelze wird das Amin getropft und die entstehende, metallisch-glänzende Reaktionslösung 4 h bei 140 °C weiterhin gerührt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wird mit Ethanol versetzt und die Reaktion durch die Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen. Das abgekühlte 2-Phasengemisch wird mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Nach

Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Produktgemisch chromatographisch aufgetrennt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift VI zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden

9-(Alkyl/Aryl)-2-benzopyrano [6',5',4':10,5,6] anthra [2,1,9-*def*] isochinolin-1,3,8,10-tetra-on wird (unter Argon, sofern angegeben) mit Imidazol überschichtet und bei 140 °C unter Rückfluss geschmolzen. In die rote Schmelze wird das Amin getropft und das Reaktionsgemisch bei 140 °C 3 h kondensiert. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Ethanol (wahlweise Essigsäure) verdünnt, in einen Erlenmeyerkolben überführt und durch Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Das Rohprodukt wird abfiltriert (D4-Mikrofilternutsche), getrocknet und chromatographisch gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift VII zur Darstellung von 9-(Alkyl/Aryl)-2-benzopyrano-[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetra-onen mit wasserlöslichen Aminen

4.4 Äquiv. Amin werden in Wasser gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wird 1.0 Äquiv. Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carboxylat Monokaliumsalz in kleinen Portionen zugegeben und die braune Suspension 90 Min. weiter bei 0 °C gerührt. Anschließend wird 3 h auf 90 °C erhitzt und das Produkt durch die Zugabe von 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird über Nacht gealtert, über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und mit Wasser und Methanol zum farblosen Filtratablauf gewaschen. Der Filterkuchen wird vermahlen und im Ofen getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII zur Synthese von N-substituierten Benzoperylenfarbstoffen

1 Äquiv. *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2'-anhydrid-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) wird zusammen mit 5 Äquivalenten Amin und 5 Äquivalenten DCC in wenig Chloroform gelöst und mit Trifluoressigsäure versetzt. Die dunkelgelbe Lösung wird 18 h offen bei 95 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion mit 25 mL Wasser gequencht, das Rohgemisch mit 100 mL Chloroform verdünnt und dreimal mit jeweils 100 mL 2 M Salzsäure extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und über

Magnesiumsulfat getrocknet. Überschüssiges Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt chromatographisch abgetrennt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift IX zu Grignard-Reaktionen

In einem ausgeheizten, mit Stickstoff gefüllten Dreihalskolben wird Magnesium in trockenem Diethylether vorgelegt. Eine Lösung des Alkyl-/Arylbromids in Diethylether wird langsam unter starkem Rühren zugetropft. Falls die Reaktion nicht kurz nach Beginn der Zugabe von selbst startet, wird sie durch leichtes Erwärmen des Kolbens in Gang gebracht. Nach Ende der Zugabe wird die Suspension bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Dazu wird eine Lösung des Formylesters in Diethylether langsam zugetropft und bei 60 °C weiterhin gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung in ges. Ammoniumchloridlösung getropft und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. Natriumhydrogensulfatlösung, ges. Natriumhydrogencarbonat-lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und von überschüssigem Lösungsmittel unter reduziertem Druck befreit. Das Produkt erhält man durch fraktionierte Destillation im Vakuum.

Allgemeine Arbeitsvorschrift X zur Darstellung von siebengliedrigen Carbonsäureimid-Strukturen

1 Äquiv. Dibenzo[*c,e*]oxepin-5,7-dion wird unter Argon zusammen mit einem Amin (bei aliphatischen Aminen zusätzlich 4-DMAP) vorgelegt und in DMF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird auf 165 °C erwärmt, wobei bei 60-65 °C die Edukte in Lösung gehen und sich eine leicht gelb gefärbte Lösung bildet. Die Lösung wird 7 h bei 165 °C gerührt, anschließend auf 140 °C abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Man erhält einen öligen, braunen Rückstand der 1.5 h mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt wird. Zur Reinigung wird entstandene Essigsäure und restliches Essigsäureanhydrid entfernt und das Produkt chromatographisch gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift XI zur Synthese von Cyclophanen

In einem ausgeheizten, mit Argon gefüllten Zweihalskolben wird der Metathese-Katalysator gelöst. Zu der hellgrünen Lösung wird der olefin-substituierte Perylenfarbstoff gegeben und das Gemisch (sofern nicht anders angegeben) bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird der Katalysator durch Exposition mit Luft oxidiert, der Kolbeninhalt mit

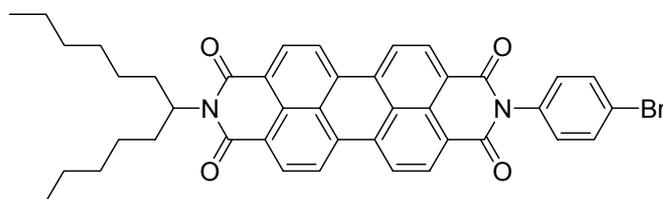
Chloroform vollständig gelöst und die Lösung eingengt. Das Rohproduktgemisch wird aus Chloroform mit Methanol ausgefällt, über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und mit Methanol bis zum farblosen Filtratablauf gewaschen. Das Produkt erhält man durch anschließende säulenchromatographische Reinigung.

Allgemeine Arbeitsvorschrift XII zur Kristallisation von Perylenfarbstoffen und Naphthalinbisimiden

Die zu kristallisierende Verbindung wird wahlweise in Dichlormethan oder Toluol gelöst, in ein Reagenzglas gefüllt und in ein Schlenkrohr mit Schliffkappe eingesetzt. Das Schlenkrohr wird bis zur Lösungsmittelgrenze des Reagenzglases mit Methanol gefüllt und das Schlenkrohr mit Schliffkappe verschlossen und abgedichtet.

2 Synthese von halogenierten, aryl-substituierten Perylenfarbstoffen

2.1 2-(4-Bromphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (3a)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI; Durchführung unter Argon;

500 mg (0.872 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano [6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 195 mg (1.13 mmol) 4-Bromanilin; 3.0 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 40 mL Essigsäure; 40 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Dichlormethan.

Ausbeute: 561 mg (88 %) rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.43

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926.2 (m), 2855.7 (m), 1699.7 (s), 1661.2 (vs), 1594.3 (s), 1578.2 (w), 1507.6 (w), 1489.1 (m), 1458.4 (w), 1433.4 (w), 1404.8 (m), 1343.8 (vs), 1254.1 (m), 1176.0 (w), 1125.0 (w), 1107.8 (w), 1071.8 (w), 1013.9 (w), 966.9 (w), 839.7 (w), 810.7 (m), 793.2 (w), 746.2 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.63-8.73 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 123.1, 123.4, 126.5, 126.8, 129.6, 129.9, 130.4, 131.2, 132.0, 132.7, 134.1, 134.2, 135.4, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 459.4 (0.22), 490.8 (0.60), 527.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 535.8 (1.00), 579.0 (0.53), 627.3 nm (0.12).

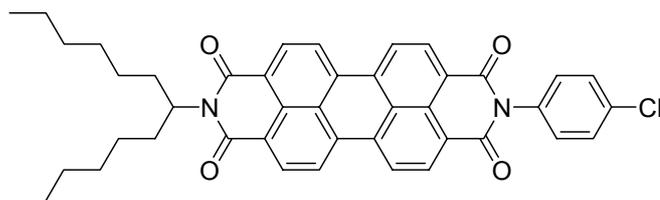
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm}} = 0.0237 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 728 (41) [M^+], 648 (3) [$M^+ - \text{Br}$], 546 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$].

HMRS ($\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{BrN}_2\text{O}_4$):
 Ber. m/z : 727.2166 [$M^+ + \text{H}$];
 Gef. m/z : 727.2186.

2.2 2-(4-Chlorphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (3b)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI unter Stickstoff;

100 mg (0.174 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano-[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 28.9 mg (0.227 mmol) 4-Chloranilin; 2.1 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 50 mL Essigsäure; 50 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 500 mL Aluminiumoxid (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform.

Ausbeute: 109 mg (92 %) rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Aluminiumoxid; CHCl_3) = 0.69

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925.7 (s), 2855.2 (m), 1699.6 (s), 1660.4 (vs), 1594.5 (s), 1492.1 (m), 1458.3 (w), 1433.5 (w), 1404.6 (m), 1343.9 (vs), 1254.3 (m), 1176.3 (m), 1124.4 (w), 1089.9 (w), 1017.9 (w), 966.5 (w), 841.9 (w), 810.4 (m), 794.2 (w), 746.1 (m), 516.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.21-1.36 (m, 16 H, 8 × CH_2), 1.86-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.30 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.55 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.67-8.75 ppm (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 123.1, 123.4, 126.5, 126.8, 128.3, 129.7, 130.0, 132.0, 133.5, 134.3, 134.9, 135.4, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 459.4 (0.22), 490.6 (0.60), 527.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 535.3 (1.00), 577.3 (0.54), 627.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

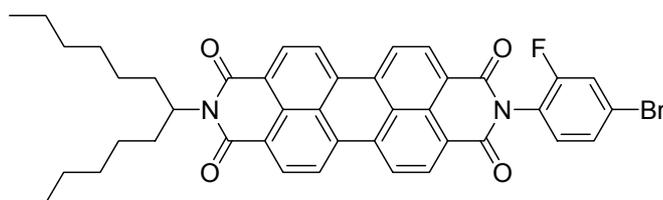
$\lambda_{\text{exc}} = 489 \text{ nm}$, $E_{489 \text{ nm}} = 0.0289 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 682 (33) [*M*⁺], 500 (100) [*M*⁺ - C₁₃H₂₇].

HMRS (C₄₃H₃₉N₂O₄): Ber. *m/z*: 682.2598;

Gef. *m/z*: 682.2595.

2.3 2-(4-Brom-2-fluorphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (3c)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

250 mg (0.436 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano [6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 108 mg (0.566 mmol) 4-Brom-2-fluoranilin; 3.0 g Imidazol; 40 mL Essigsäure; 40 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 500 mL grobes Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1.

Ausbeute: 255 mg (78 %) rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.73

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2927.0$ (m), 2856.8 (m), 1714.1 (s), 1699.3 (vs), 1659.6 (vs), 1594.7 (vs), 1579.3 (m), 1495.0 (m), 1458.1 (w), 1432.1 (w), 1405.3 (m), 1344.3 (vs), 1303.7 (w), 1252.9 (m), 1219.9 (w), 1175.5 (w), 1126.5 (w),

D. Experimenteller Teil

1111.7 (w), 1069.7 (w), 966.0 (w), 885.6 (m), 854.3 (w), 810.6 (m),
796.0 (w), 746.4 (m), 579.6 (w), 484.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.19-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.22 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.29 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.49-7.50 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.50-7.51 (m, 1 H, CH_{aryl}), 8.67-8.76 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 120.3, 120.5, 122.0, 122.8, 123.1, 123.5, 124.4, 126.5, 126.9, 128.2, 129.6, 130.1, 131.2, 131.7, 132.1, 134.2, 135.6, 162.7$ ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C, CFCl_3): $\delta = -115.87$ (d, $^3J(\text{H,F}) = 7.5$ Hz, 1 F, CF_{aryl}) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 459.8 (0.22), 490.8 (0.60), 527.4 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 536.3 (1.00), 578.3 (0.53), 627.3 \text{ nm} (0.12)$.

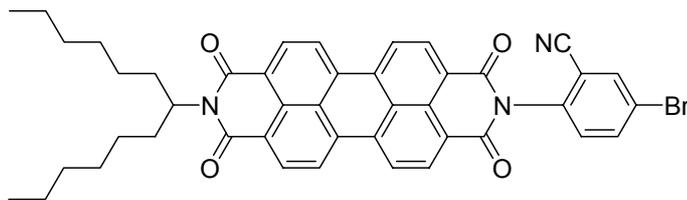
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 489 \text{ nm}$, $E_{489 \text{ nm}} = 0.0237 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%): 744 (28) [M^+], 666 (3) [$M^+ - \text{Br}$], 562 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 484 (16) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{Br}$].

| | | | |
|--------------------------------------------------------------|---------------|---------|---------|
| $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{BrFN}_2\text{O}_4$ (745.7): | Ber. C 68.97, | H 5.17, | N 3.64; |
| | Gef. C 69.26, | H 5.14, | N 3.76. |

2.4 **2-(4-Brom-2-cyanophenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (3d)**



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

250 mg (0.436 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano-[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 111 mg (0.566 mmol) 2-Amino-5-bromobenzonitril; 3.0 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 40 mL Essigsäure; 40 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 500 mL grobes Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1.

Ausbeute: 265 mg (81 %) rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.82

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926.7 (m), 2856.1 (w), 2234.9 (w), 1713.6 (s), 1699.3 (s), 1658.8 (s), 1594.2 (s), 1578.3 (m), 1487.4 (w), 1458.3 (w), 1431.6 (w), 1404.5 (m), 1343.1 (vs), 1252.5 (w), 1174.5 (w), 1127.2 (w), 1107.1 (w), 966.1 (w), 860.3 (w), 810.3 (m), 799.5 (w), 746.2 (m), 497.4 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.21-1.36 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.85-1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 2.22-2.28 (m, 2 H, β -CH₂), 5.17-5.22 (m, 1 H, α -CH), 7.40 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 1 H, CH_{aryl}), 7.94 (dd, ³J(H,H) = 8.5 Hz, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.01 (d, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.69-8.77 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 114.5, 115.4, 122.4, 123.1, 123.7, 126.5, 126.9, 127.5, 129.6, 130.2, 131.8, 132.4, 134.1, 135.9, 136.1, 137.1, 137.3, 162.8$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 460.8 (0.22), 492.2 (0.60), 529.0 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 537.8 (1.00), 580.8 (0.54), 629.3 \text{ nm} (0.13)$.

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

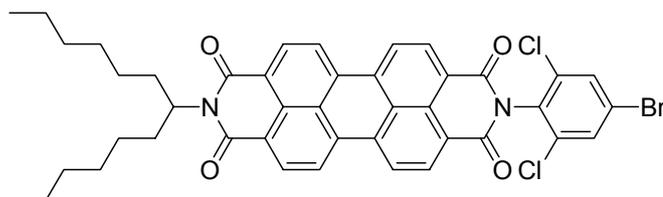
$\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}, E_{490 \text{ nm}} = 0.0279 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 751 (22), 673 (3) [$M^+ - \text{Br}$], 569 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 491 (13) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{Br}$].

HMRS ($\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{BrN}_3\text{O}_4$): Ber. m/z : 752.2118 [$M^+ + \text{H}$];

Gef. m/z : 752.2101.

2.5 2-(4-Brom-2,6-dichlorphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (3e)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

250 mg (0.436 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 126 mg (0.523 mmol) 4-Brom-2,6-dichloranilin; 2.0 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 40 mL Essigsäure; 40 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 500 mL grobes Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1.

Ausbeute: 49 mg (14 %) rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1) = 0.73

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2926.6 (m), 2856.2 (w), 1717.2 (m), 1698.9 (s), 1679.4 (m), 1658.2 (s), 1594.2 (s), 1579.0 (w), 1456.4 (w), 1430.4 (w), 1404.5 (m), 1342.2 (vs), 1253.5 (m), 1175.5 (w), 1106.0 (w), 965.2 (w), 853.4 (w), 812.4 (m), 746.7 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.22 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.71 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.70-8.79 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 122.6, 123.0, 123.6, 131.6, 132.3, 161.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 459.6 (0.22), 490.8 (0.60), 527.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 536.3 (1.00), 580.0 (0.53), 627.8 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

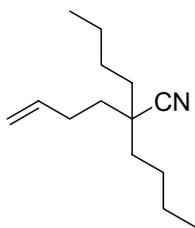
$\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm}} = 0.0281 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 796 (51) [M^+], 612 (92) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 798 (100) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_2\text{BrCl}_2$].

HMRS ($\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 794.1314;
Gef. m/z : 794.1330.

3 Synthese von aliphatischen Vorstufen

3.1 2,2-Dibutylhex-5-ensäurenitril^{XXXII} (4a)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

6.89 mL (9.48 mmol) Diisopropylamin in 45 mL THF; 37.9 mL (94.8 mmol) *n*-Butyllithiumlösung; 5.00 mL (43.1 mmol) 5-Hexensäurenitril; 10.8 mL (94.8 mmol) Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en in 40 mL THF.

Ausbeute: 5.25 g (59 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 71 °C / 1·10⁻³ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.376$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079.9$ (w), 2957.9 (vs), 2937.4 (vs), 2864.3 (vs), 2230.9 (w), 1833.0 (w), 1728.7 (w), 1642.4 (m), 1467.8 (m), 1458.4 (m), 1417.4 (w), 1381.1 (w), 1342.9 (w), 1302.3 (w), 1265.2 (w), 1159.0 (w), 1106.3 (w), 993.3 (w), 913.0 (m), 731.9 (w), 646.2 (w), 557.1 cm⁻¹ (w).

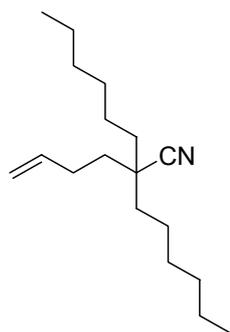
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 0.86$ (t, 6 H, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 2 × CH₃), 1.20-1.35 (m, 8 H, 4 × CH₂), 1.44-1.57 (m, 6 H, 3 × CH₂), 2.03-2.11 (m, 2 H, CH₂), 4.88-5.00 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.64-5.78 ppm (m, 1 H, CH_{olefin.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 13.5, 22.5, 28.3, 35.0, 35.4, 40.0$ (C_{quart.}), 114.9 (CH_{2,olefin.}), 123.3 (CN), 136.8 ppm (CH_{olefin.}).

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 208 (5) [*M*⁺ + H], 153 (24) [*M*⁺ - C₄H₇], 151 (28) [*M*⁺ - C₄H₉], 110 (100) [*M*⁺ - C₃H₅ - C₄H₉], 97 (67) [*M*⁺ - C₄H₉ - C₄H₇].

^{XXXII} Die Verbindungen **4a-h** und **5a-h** wurden durch Derivatisierung und anschließende Elementaranalysen oder Hochauflösende Massenspektrometrie eindeutig verifiziert.

3.2 2-But-3-enyl-2-hexyloctannitril (4b)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

12.6 mL (90.0 mmol) Diisopropylamin in 40 mL THF;
 36.0 mL (90 mmol) *n*-Butyllithiumlösung; 4.70 mL
 (40.9 mmol) 5-Hexensäurenitril; 13.3 mL (79.3 mmol)
 1-Iodhexan in 40 mL THF.

Ausbeute: 7.94 g (73%) farbloses Öl

Siedepunkt: 100-102 °C / $1 \cdot 10^{-3}$ mbarBrechungsindex: $n_D^{20} = 1.454$

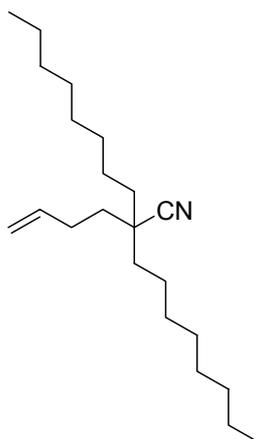
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079.6$ (w), 2931.2 (vs), 2859.9 (vs), 2230.6 (w), 1826.5 (w),
 1730.3 (w), 1642.3 (m), 1459.0 (m), 1416.7 (w), 1379.0 (w), 1303.8 (w),
 1078.1 (w), 993.6 (w), 912.9 (m), 759.9 (w), 724.6 (w), 648.0 (w), 556.0
 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.89$ (t, 6 H, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, $2 \times$
 CH_3), 1.29-1.41 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.52-1.65 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 2.11-
 2.20 (m, 2 H, CH_2), 4.97-5.09 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.73-5.84 ppm (m, 1 H,
 $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0$, 22.5, 24.2, 28.7, 29.3, 31.5,
 35.3, 36.1, 40.4 (C_{quart}), 115.3 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 124.0 (CN), 137.6 ppm
 $(\text{CH}_{\text{olefin}})$.

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 264 (4) [$M^+ + \text{H}$], 263 (4) [M^+], 262 (5) [$M^+ - \text{H}$], 206
 (22) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 192 (21) [$M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$], 179 (43) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 138 (100)
 [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_3\text{H}_5$], 125 (35) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_4\text{H}_7$], 97 (26) [$M^+ - 2 \times$
 C_6H_{13}], 55 (17) [C_4H_9].

3.3 2-But-3-enyl-2-octyldecannitril (4c)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

12.7 mL (90.2 mmol) Diisopropylamin in 45 mL THF;
 36.1 mL (90.2 mmol) *n*-Butyllithiumlösung; 4.76
 mL (41.0 mmol) 5-Hexensäurenitril; 22.3 mL (133 mmol)
 1-Iodoctan in 40 mL THF.

Ausbeute: 10.7 g (82 %) hellgelbes, viskoses Öl

Siedepunkt: 140-144 °C / $1 \cdot 10^{-3}$ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.457$

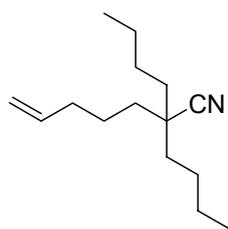
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079.7$ (w), 2926.9 (vs), 2856.0 (s), 2230.9 (w), 1731.3 (w),
 1642.5 (w), 1465.6 (m), 1378.3 (w), 1157.5 (w), 1071.5 (w), 992.3 (w),
 912.6 (w), 711.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.89$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times$
 CH_3), 1.28-1.31 (m, 20 H, $10 \times \text{CH}_2$), 1.40-1.41 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.54-
 1.58 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.62-1.65 (m, 2 H, CH_2), 2.15-2.18 (m, 2 H, CH_2),
 4.99-5.01 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.77-5.84 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0, 22.5, 24.1, 29.1, 29.3, 29.6,$
 31.7, 35.3, 36.0, 40.4 (C_{quart}), 115.2 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 123.9 (CN), 137.1 ppm
 ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 318 (4) [$M^+ - \text{H}$], 207 (46) [$M^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$], 166 (100)
 [$M^+ - \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{C}_3\text{H}_5$], 95 (15) [$M^+ - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17}$], 55 (60) [$M^+ - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17} -$
 C_3H_5].

3.4 2,2-Dibutylhept-6-ennitril (4d)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

14.1 mL (101 mmol) Diisopropylamin in 45 mL THF;
 40.4 mL (101 mmol) *n*-Butyllithiumlösung; 5.00 g
 (45.8 mmol) 6-Heptensäurenitril; 11.4 mL (101 mmol)
 1-Iodbutan in 30 mL THF.

Ausbeute: 9.04 g (89 %) farbloses Öl

Siedepunkt: 85 °C / $1 \cdot 10^{-3}$ mbarBrechungsindex: $n_D^{20} = 1.451$

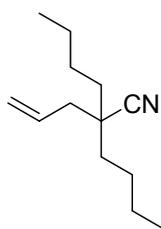
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080.3$ (w), 2957.2 (vs), 2929.9 (vs), 2872.0 (s), 2860.5 (s),
 2230.6 (w), 1666.3 (m), 1636.9 (m), 1535.0 (w), 1466.5 (m), 1414.1 (w),
 1378.3 (w), 1260.9 (w), 1235.9 (w), 1155.8 (w), 1095.9 (w), 1003.9 (w),
 910.5 (m), 802.1 (w), 729.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.92$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.29-1.39 (m, 8 H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.48-1.55 (m, 8 H, $4 \times \text{CH}_2$), 2.07 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 2 H, CH_2), 4.95-5.05 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.71-5.84 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 13.8, 22.8, 23.5, 26.3, 33.6, 35.5,$
 35.8, 40.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 115.1 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 124.2 (CN), 137.8 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 222 (1) [$M^+ - \text{H}$], 165 (33) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 153 (4) ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_9$), 122 (100) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_7$], 110 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_7$), 55 (9) [$M^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_7$], 41 (18) [$M^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_5\text{H}_9$].

3.5 2-Allyl-2-butylhexannitril (4e)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

15.3 mL (109 mmol) Diisopropylamin in 50 mL THF; 43.6 mL (109 mmol) *n*-Butyllithiumlösung; 4.90 g (49.6 mmol) 4-Pentensäurenitril; 12.4 mL (109 mmol) 1-Iodbutan in 45 mL THF.

Ausbeute: 8.31 g (87 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 62-64 °C / $1 \cdot 10^{-2}$ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.447$

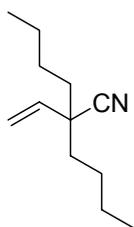
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3081.0$ (w), 2958.8 (vs), 2937 (vs), 2864.5 (s), 2231.9 (w), 1737.5 (w), 1642.6 (w), 1467.9 (m), 1417.8 (w), 1381.6 (w), 1342.7 (w), 994.9 (m), 920.8 (m), 732.2 (w), 565.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.92$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.28-1.46 (m, 8 H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.51-1.59 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.31-2.34 (m, 2 H, CH_2), 5.13-5.21 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.73-5.87 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 13.9$, 22.8, 26.4, 35.7, 40.3, 40.4 (C_{quart}), 119.6 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 123.8 (CN), 131.9 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 194 (4) [$M^+ + \text{H}$], 150 (100) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 137 (17) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 110 (22) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_3\text{H}_5$], 55 (11) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_3\text{H}_5$], 40 (33) [$M^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_5$].

3.6 2-Butyl-2-vinylhexannitril (4f)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

11.5 mL (82.1 mmol) Diisopropylamin in 40 mL THF; 32.8 mL (82.1 mmol) *n*-Butyllithiumlösung; 2.50 g (37.3 mmol) Allylcyanid; 9.34 mL (82.1 mmol) 1-Iodbutan in 45 mL THF.

Ausbeute: 1.54 g (23 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 43 °C / $8 \cdot 10^{-3}$ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.441$

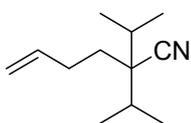
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3088.0$ (w), 2959.3 (vs), 2936.9 (vs), 2864.4 (vs), 2237.2 (w), 1853.1 (w), 1736.3 (w), 1639.5 (w), 1468.0 (m), 1411.5 (w), 1381.0 (w), 1343.3 (w), 1302.5 (w), 1260.7 (w), 1158.5 (w), 1111.7 (w), 1066.6 (w), 989.5 (m), 925.1 (m), 785.1 (w), 753.2 (w), 731.2 (w), 695.8 (w), 587.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.89$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.52 (m, 10 H, $5 \times \text{CH}_2$), 1.63-1.73 (m, 2 H, CH_2), 5.22-5.25 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.42-5.44 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 13.8, 22.6, 27.0, 38.6, 46.1$ (C_{quart}), 116.5 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 121.5 (CN), 137.2 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 180 (4) [$M^+ + \text{H}$], 153 (4) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_3$], 136 (5) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 123 (100) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 108 (37) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_2\text{H}_3$], 94 (22) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_3$], 80 (50) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_7$].

3.7 2,2-Diisopropylhex-5-ensäurenitril (4g)



Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

12.7 mL (90.2 mmol) Diisopropylamin in 45 THF; 36.1 mL (90.2 mmol) *n*-Butyllithiumlösung; 3.90 g (41.0 mmol) 5-

Hexensäurenitril; 9.00 mL (90.2 mmol) 2-Iodpropan in 40 mL THF.

Ausbeute: 4.51 g (62 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 56-58 °C / $1 \cdot 10^{-3}$ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.455$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079.7$ (w), 2971.8 (vs), 2880.5 (m), 2228.7 (w), 1736.2 (w), 1642.5 (m), 1471.0 (m), 1417.6 (w), 1392.3 (m), 1375.9 (w), 1309.5 (w), 1175.0 (w), 1130.7 (w), 992.9 (w), 913.7 (m), 757.9 (w), 698.0 (w), 617.4 cm^{-1} (w).

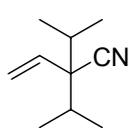
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.97$ -1.00 (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.06-1.08 (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.51-1.58 (m, 2 H, CH_2), 1.92-2.06 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}$), 2.16-2.25 (m, 2 H, CH_2), 4.94-5.09 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.71-5.84 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 17.5$, 18.8, 29.5, 31.7, 32.6, 49.1 (C_{quart}), 115.0 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 122.2 (CN), 137.3 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 180 (1) [$M^+ + \text{H}$], 164 (3) [$M^+ - \text{CH}_3$], 137 (5) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 122 (8) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_3$], 110 (10) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - 2 \times \text{CH}_3$], 96 (100) [$M^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7$], 55 (8) [$M^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_3\text{H}_5$], 41 (19) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_7 - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7$].

3.8 2,2-Diisopropylbut-3-ensäurenitril (4h)

Variante I:



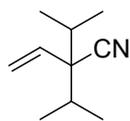
Allgemeine Arbeitsvorschrift I;

23.1 mL (164 mmol) Diisopropylamin in 50 mL THF; 65.6 mL (164 mmol) *n*-Butyllithiumlösung; 5.00 g (74.5 mmol) Allylcyanid; 16.4 mL (164 mmol) 2-Iodpropan in 50 mL THF.

Ausbeute: 940 mg (8 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 25-26 °C / $1 \cdot 10^{-3}$ mbar

Variante II:



100 mL Lithiumhexamethyldisilazan (1 M Lösung in THF) werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. In die gelbe Lösung werden über 20 Minuten 3.05 g (45.5 mmol) Allylcyanid in 15 mL THF abs. getropft und das Gemisch weitere 60 Minuten bei 0 °C gerührt. In die entstandene, orange Lösung werden tropfenweise 17.0 g (100 mmol) 2-Iodpropan gegeben, das Reaktionsgemisch 1.5 h weiter bei 0 °C gerührt und schließlich langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht weiter intensiv gerührt.

Zum Abbruch der Reaktion werden in das gekühlte Rohgemisch langsam 50 mL Wasser und 100 mL 2 M Salzsäure getropft. Dabei verfärbt sich das Zweiphasengemisch unter heftigem Schäumen orange. Die wässrigen Phasen werden dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der orange Rückstand wird schließlich im Grobvakuum fraktioniert.

Ausbeute: 1.18 g (10 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 62-63 °C bei 20 mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.447$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3087.1$ (w), 2969.3 (vs), 2938.0 (m), 2878.8 (m), 2234.6 (w), 1639.9 (w), 1466.8 (m), 1412.9 (w), 1390.9 (m), 1375.4 (w), 1315.7 (w), 1260.2 (w), 1203.7 (w), 1171.6 (w), 1063.5 (w), 994.2 (m), 925.5 (m), 803.0 (w), 699.0 (w), 672.0 cm^{-1} (w).

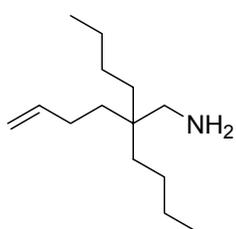
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.93$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.03 (sept., $^3J = 6.8$ Hz,

2 H, 2 × CH_{aliph.}), 5.33-5.39 (m, 1 H, CH_{olefin.}), 5.44-5.47 ppm (m, 2 H, CH_{2,olefin.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 17.3, 18.4, 31.6, 55.7 (C_{quart.}), 118.7 (CH_{2,olefin.}), 120.4 (CN), 132.6 ppm (CH_{olefin.}).

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 152 (0.2) [*M*⁺ + H], 109 (64) [*M*⁺ - C₃H₇], 94 [*M*⁺ - C₃H₇ - CH₃], 67 (10) [*M*⁺ - 2 × C₃H₇], 41 (13) [*M*⁺ - 2 × C₃H₇ - C₂H₃].

3.9 2,2-Dibutylhex-5-enylamin (5a)



Allgemeine Arbeitsvorschrift II;

1.54 g (40.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid; 110 mL Diethylether; 5.25 g (25.3 mmol) 2,2-Dibutylhex-5-ensäurenitril **4a** in 20 mL Diethylether; 10 mL 30 proz. Natronlauge.

Ausbeute: 3.54 g (66 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 65-66 °C / 1.2·10⁻² mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.459$

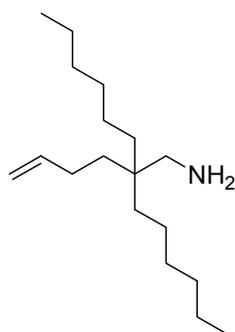
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3391.2 (w), 3306 (w), 3076.5 (w), 2956.7 (vs), 2929.9 (vs), 2861.3 (vs), 1819.1 (w), 1640.4 (m), 1580.3 (m), 1468.0 (m), 1378.8 (m), 1292.2 (m), 1141.7 (w), 1067.7 (w), 993.7 (w), 907.8 (m), 815.7 (w), 729.1 (w), 636.2 (w), 557.2 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.05-1.10 (m, 8 H, 4 × CH₂), 1.17-1.23 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.84-1.88 (m, 2 H, CH₂), 2.39 (s, 2 H, N-CH₂), 4.83-4.94 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.70-5.77 ppm (m, 1 H, CH_{olefin.}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0, 23.5, 25.0, 27.4, 33.6, 34.0, 38.7, 47.0$ ($\text{CH}_2\text{-N}$), 113.7 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 139.3 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS (DEI $^+$ /70 eV) m/z (%): 212 (6) [$M^+ + \text{H}$], 196 (42) [$M^+ - \text{NH}_2$], 154 (61) [$M^+ - \text{NH}_2 - \text{C}_3\text{H}_5$], 140 (56) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_7 - \text{NH}_2$], 97 (81) [$M^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9$], 83 (91) [$M^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9 - \text{NH}_2$], 69 (100) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_7 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_2\text{NH}_2$].

3.10 2-But-3-enyl-2-hexyloctylamin (5b)



Allgemeine Arbeitsvorschrift II;

1.76 g (46.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid; 110 mL Diethylether; 7.90 g (30.0 mmol) 2-But-3-enyl-2-hexyloctannitril **4b** in 40 mL Diethylether; 15 mL 30 proz. Natronlauge.

Ausbeute: 5.58 g (70 %) farbloses, viskoses Öl

Siedepunkt: 96-98 °C / $1 \cdot 10^{-3}$ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.462$

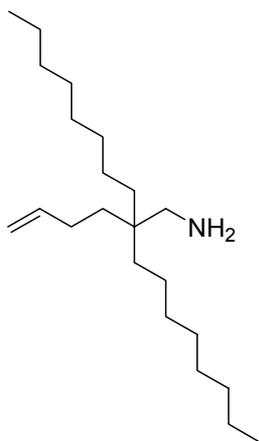
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3076.8$ (w), 2956.1 (s), 2928.1 (vs), 2858.6 (s), 1725.0 (w), 1640.4 (w), 1467.1 (m), 1378.2 (w), 1300.7 (w), 1070.5 (w), 993.7 (w), 908.0 (m), 815.5 (w), 724.1 (w), 636.9 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.86$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.13-1.29 (m, 22 H, $11 \times \text{CH}_2$), 1.86-1.94 (m, 2 H, CH_2), 2.43 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.87-5.01 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.72-5.86 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 22.8, 27.5, 30.2, 31.8, 33.7, 34.4, 38.9, 47.1$ ($\text{CH}_2\text{-N}$), 113.8 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 139.5 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 266 (10) [*M*⁺ – H], 252 (58) [*M*⁺ – NH₂], 238 (35) [*M*⁺ – CH₄N], 196 (61) [*M*⁺ – C₅H₁₁], 182 (100) [*M*⁺ – C₆H₁₃], 151 [*M*⁺ – C₆H₁₃ – CH₄N], 111 [*M*⁺ – C₆H₁₃ – C₅H₁₁], 97 (81) [*M*⁺ – 2 × C₆H₁₃], 83 (79) [*M*⁺ – 2 × C₆H₁₃ – NH₂], 69 (71) [*M*⁺ – 2 × C₆H₁₃ – CH₄N], 55 (52) [*M*⁺ – 2 × C₆H₁₃ – C₂H₆N].

3.11 2-But-3-enyl-2-octyldecylamin (5c)



Allgemeine Arbeitsvorschrift II;

1.84 g (48.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid; 130 mL Diethylether; 10.0 g (31.3 mmol) 2-But-3-enyl-2-octyldecannitril **4c** in 30 mL Diethylether; 20 mL 30 proz. Natronlauge.

Ausbeute: 8.56 g (85%) farbloses, hoch viskoses Öl

Siedepunkt: 115-120 °C / 1·10⁻³ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.463$

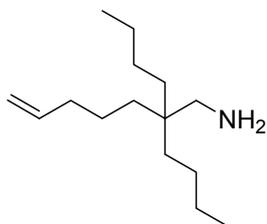
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3076.8$ (w), 2955.8 (s), 2926.4 (vs), 2855.4 (s), 1736.5 (w), 1640.6 (w), 1467.1 (m), 1378.2 (w), 1299.3 (w), 1069.9 (w), 992.8 (w), 907.8 (m), 814.9 (w), 722.0 (w), 636.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 0.85$ (t, ³*J*(H,H) = 6.7 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.12-1.24 (m, 30 H, 15 × CH₂), 1.85-1.93 (m, 2 H, CH₂), 2.42 (s, 2 H, CH₂-N), 4.85-5.00 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.71-5.84 ppm (m, 1 H, CH_{olefin.}).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 22.8, 27.5, 29.3, 29.6, 30.5, 31.8, 33.7, 34.4, 38.4, 47.1$ ($\text{CH}_2\text{-N}$), 113.8 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 139.4 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 322 (11) [$M^+ - \text{H}$], 308 (34) [$M^+ - \text{NH}_2$], 294 (45) [$M^+ - \text{CH}_4\text{N}$], 210 (100) [$M^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$], 139 (34) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_7\text{H}_{15}$], 111 (52) [$M^+ - \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{C}_7\text{H}_{15}$], 97 (83) [$M^+ - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17}$], 83 (68) [$M^+ - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{NH}_2$], 69 (52) [$M^+ - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{CH}_4\text{N}$], 55 (41) [$M^+ - 2 \times \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$].

3.12 2,2-Dibutylhept-6-enylamin (5d)



Allgemeine Arbeitsvorschrift II;

2.35 g (61.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid; 150 mL Diethylether; 8.80 g (39.8 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-ennitril **4d** in 40 mL Diethylether; 20 mL 30 proz. Natronlauge.

Ausbeute: 7.31 g (81 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 82-84 °C / $2 \cdot 10^{-3}$ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.461$

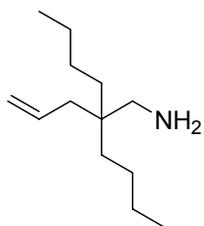
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3076.9$ (w), 2956.0 (vs), 2930.1 (vs), 2861.2 (s), 1871.8 (w), 1640.3 (m), 1467.5 (m), 1378.5 (w), 1297.2 (w), 1069.1 (w), 992.3 (w), 909.3 (m), 814.9 (w), 730.0 (w), 642.7 (w), 556.3 cm^{-1} (w).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.88$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.11-1.29 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.97-2.04 (m, 2 H, CH_2), 2.43 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.91-5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.72-5.86 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.1, 22.4, 23.6, 25.2, 33.9, 34.2, 34.6, 38.3, 47.2$ ($\text{CH}_2\text{-N}$), 114.4 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 139.0 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 225 (4) [*M*⁺], 194 (5) [*M*⁺ – CH₄N], 168 (24) [*M*⁺ – C₄H₉], 111 (40) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉], 97 [*M*⁺ – 2 × C₄H₉ – NH₂], 83 (100) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉ – CH₄N], 69 (96) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉N – C₂H₆N], 55 (100) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉ – C₃H₈N], 40 (29) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉ – C₄H₁₀N].

3.13 2-Allyl-2-butylhexylamin (5e)



Allgemeine Arbeitsvorschrift II;

2.52 g (66.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid; 150 mL Diethylether; 8.30 g (42.9 mmol) 2-Allyl-2-butylhexannitril **4e** in 40 mL Diethylether; 20 mL 30 proz. Natronlauge.

Ausbeute: 5.98 g (71%) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 66-68 °C / 1·10⁻³ mbar

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.459$

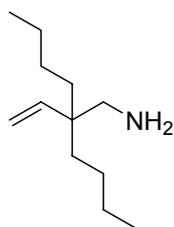
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3074.4$ (w), 2956.9 (vs), 2929.8 (vs), 2861.2 (s), 1728.5 (w), 1638.2 (w), 1580.3 (w), 1467.6 (m), 1379.2 (w), 1299.8 (w), 1103.7 (w), 996.2 (w), 911.4 (w), 815.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 0.89$ (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.15-1.33 (m, 12 H, 6 × CH₂), 1.94-1.98 (m, 2 H, CH₂), 2.44 (s, 2 H, CH₂-N), 4.99-5.06 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.70-5.84 ppm (m, 1 H, CH_{olefin.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 14.1, 23.6, 25.2, 34.1, 39.4, 39.5, 47.4$ (CH₂-N), 116.7 (CH_{2,olefin.}), 135.1 ppm (CH_{olefin.}).

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 197 (19) [*M*⁺], 182 (100) [*M*⁺ – NH₂], 168 (5) [*M*⁺ – CH₄N], 140 (14) [*M*⁺ – C₄H₉], 69 (3) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉ – NH₂], 57 (16) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉ – CH₄N].

3.14 2-Butyl-2-vinylhexylamin (5f)



Allgemeine Arbeitsvorschrift II;

460 mg (12.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid; 30 mL Diethylether; 1.40 g (7.81 mmol) 2-Butyl-2-vinylhexannitril **4f** in 8 mL Diethylether; 5 mL 30 proz. Natronlauge.

Ausbeute: 791 mg (55%) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 43-44 °C / $1 \cdot 10^{-3}$ mbarBrechungsindex: $n_D^{20} = 1.455$

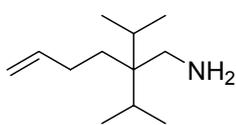
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080.8$ (w), 2957.2 (vs), 2929.9 (vs), 2860.5 (s), 1666.3 (m), 1636.9 (w), 1535.0 (w), 1466.5 (m), 1414.1 (w), 1378.3 (m), 1260.9 (w), 1235.9 (w), 1095.9 (w), 1003.9 (w), 910.5 (m), 802.1 (w), 729.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.86$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.08-1.32 (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 2.49 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.86-4.93 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.07-5.11 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.51-5.60 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0$, 23.5, 25.4, 33.3, 43.9, 47.8 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 113.6 ($\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 145.4 ppm ($\text{CH}_{\text{olefin}}$).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 184 (6) [$M^+ + \text{H}$], 154 (43) [$M^+ - \text{CH}_4\text{N}$], 126 (100) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 112 (56) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{NH}_2$], 70 (94) [$M^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9$], 55 (68) [$M^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9 - \text{NH}_2$], 41 (51) [$M^+ - 2 \times \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_4\text{N}$].

3.15 2,2-Diisopropylhex-5-enylamin (5g)



Allgemeine Arbeitsvorschrift III;

13.7 g (47.8 mmol) Red-Al[®]; 4 mL Toluol; 3.42 g (19.1 mmol) 2,2-Diisopropylhex-5-ensäurenitril **4g** in 3 mL Toluol; 15 mL 30 proz. Natronlauge.

Ausbeute: 2.43 g (53%) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 98-100 °C / 22 mbar

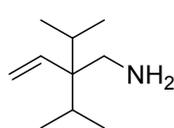
Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.478$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3076.1$ (w), 3020.0 (w), 2961.9 (vs), 2880.5 (s), 1640.4 (m), 1580.3 (m), 1468.9 (m), 1385.0 (m), 1296.1 (m), 1166.9 (w), 1066.7 (w), 992.5 (w), 969.2 (w), 908.6 (w), 815.7 (w), 721.2 (w), 660.2 cm^{-1} (w).

MS ($\text{DEI}^+ / 70 \text{ eV}$) m/z (%): 184 (3) [$M^+ + \text{H}$], 168 (4) [$M^+ - \text{NH}_2$], 152 (7) [$M^+ - \text{CH}_4\text{N}$], 140 (100) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 123 (23) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_2$], 109 (47) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_4\text{N}$], 97 (77) [$M^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7$], 83 (57) [$M^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_2$], 69 (90) [$M^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_4\text{N}$], 55 (95) [C_4H_7], 43 (45) [C_3H_7].

3.16 2,2-Diisopropylbut-3-enylamin (5h)

Variante I:



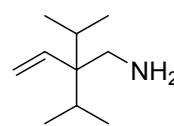
Allgemeine Arbeitsvorschrift II;

366 mg (9.64 mmol) Lithiumaluminiumhydrid; 30 mL Diethylether; 940 mg (6.22 mmol) 2,2-Diisopropylbut-3-ensäurenitril **4h** in 10 mL Diethylether; 10 mL 30 proz. Natronlauge.

Ausbeute: 282 mg (29 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 26 °C / $3.2 \cdot 10^{-2}$ mbar

Variante II:



389 mg (10.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden unter Argon in 30 mL THF suspendiert und unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. In die siedende Lösung werden langsam 1.00 g (6.61 mmol) 2,2-Diisopropyl-but-3-ensäurenitril **4h** als Lösung in 15 mL THF abs. getropft und das Gemisch 4 h unter Rückfluss gerührt.

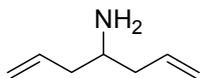
Anschließend wird die Suspension auf 0 °C gekühlt und tropfenweise 15 proz. NaOH zugefügt. Das Rohgemisch wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird der hellgelbe Rückstand im Grobvakuum fraktioniert.

Ausbeute: 138 mg (13 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 54-55 °C / 16 mbar

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3081.6 (w), 2966.2 (vs), 2877.7 (m), 1660.8 (w), 1634.4 (w), 1466.3 (m), 1413.8 (w), 1389.7 (m), 1260.2 (w), 1171.4 (w), 1064.0 (w), 1010.0 (w), 926.1 (m), 804.8 (w), 698.3 (w), 671.5 cm⁻¹ (w).

3.17 4-Aminohepta-1,6-dien (**8**)²⁹



3.62 g (19.0 mmol) Hepta-1,6-dien-4-ylmethansulfonat **16** werden zusammen mit 2.47 g (38.1 mmol) Natriumazid in 6 mL DMPU gelöst und 4 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden dem Gemisch 25 mL Wasser zugegeben und dreimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 10 mL THF gelöst. Die Lösung wird über einen Zeitraum von 15 Minuten zu einer Suspension von 1.45 g (38.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid suspendiert in 75 mL THF getropft und das Gemisch 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter Kühlung auf -78 °C werden 3 mL Wasser zugetropft, das Gemisch langsam auf 0 °C erwärmt und die Reaktion mit 20 ml 2 M Natronlauge hydrolysiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und von restlichem Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wird der Rückstand in Diethylether aufgenommen und dreimal mit 2 M Salzsäure extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 2 M NaOH basisch gestellt und dreimal mit

Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 1.68 g (79 %) farblose Flüssigkeit

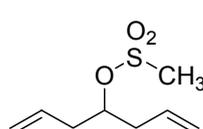
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3368.5$ (m, br), 3077.6 (m), 2923.6 (vs), 1736.2 (m), 1641.0 (s), 1439.4 (m), 1383.9 (m), 996.5 (m), 913.7 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.44$ (s, 2 H, NH_2), 1.98-2.06 (m, 2 H, CH_2), 2.19-2.26 (m, 2 H, CH_2), 2.83-2.89 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 5.07-5.12 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_{2,\text{olefin.}}$), 5.74-5.84 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{olefin.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 42.0$ (CH_2), 50.1 (CH), 117.3 (CH_2), 135.6 ppm (CH).

MS ($\text{DEI}^+ / 70$ eV) m/z (%): 70 (100) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 53 (3), 43 (19), 41 (11) [C_3H_5].

3.18 Hepta-1,6-dien-4-yl-methansulfonat (**16**)²⁹



3.40 g (30.31 mmol) Hepta-1,6-dien-4-ol **15** und 4.60 g (45.47 mmol) Triethylamin werden in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst. Das Gemisch wird auf -78 °C gekühlt und 4.17 g (36.4 mmol) Methansulfonylchlorid zugegeben. Es wird 30 min bei -78 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dem Gemisch werden 25 mL Wasser zugefügt und dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch mit dem Laufmittel Ethylacetat/*n*-Hexan 2:1 gereinigt.

Ausbeute: 3.62 g (63 %) gelbe Flüssigkeit

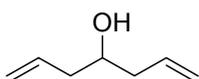
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 2.48$ (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.99 (s, 3 H, CH_3), 4.75 (quint, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 5.11-5.20 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_{2,\text{olefin.}}$), 5.70-5.90 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{olefin.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 39.0$ (CH_2), 39.1 (CH_3), 82.0 (CH), 119.6 (CH_2), 132.7 ppm (CH).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 149 (100) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 95 (41) [$M^+ - \text{CH}_3\text{O}_3\text{S}$], 79 (84), 53 (16), 41 (96) [C_3H_5].

4 Grignard-Reaktionen mit Formiaten als Elektrophile Reagenzien

4.1 Hepta-1,6-dien-4-ol (15)³²



Allgemeine Arbeitsvorschrift IX;

28.0 g (0.231 mol) Allylbromid; 5.62 g (0.231 mol) Mg; 100 mL

Diethylether; 1.5 h bei 60 °C rühren; 6.78 g (77.0 mmol)

Isopropylformiat in 25 mL Diethylether; 3.5 h bei 60 °C rühren;

Fraktionierung im Grobvakuum.

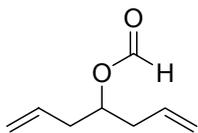
Ausbeute: 3.18 g (74 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 38 °C / 18 mbar

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3382.0$ (m, br), 3077.4 (m), 2978.9 (m), 2928.8 (m), 2360.0 (w), 1725.7 (m), 1641.4 (m), 1434.1 (m), 1180.3 (m), 994.6 (s), 818.2 cm^{-1} (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.70$ (s, 1 H, OH), 2.19-2.31 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 3.65-3.78 (m, 1 H, O-CH), 5.10-5.18 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_{2,\text{olefin.}}$), 5.72-5.94 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{olefin.}}$).

4.2 Hepta-1,6-dien-4-ylformiat (17)³²



Allgemeine Arbeitsvorschrift IX;

47.5 g (0.391 mol) Allylbromid; 9.51 g (0.391 mol) Mg; 100 ml Diethylether; 3 h bei 60 °C rühren; 13.2 g (0.178 mol) Ethylformiat in 25 mL Diethylether; 3.5 h bei 60 °C rühren; Fraktionierung im Grobvakuum.

Ausbeute: 6.23 g (50 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 39 °C / 14 mbar

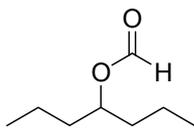
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3035.4 (w), 3080.6 (w), 2922.6 (w), 1725.8 (vs), 1643.6 (w), 1436.5 (w), 1383.9 (w), 1179.4 (s), 995.5 (w), 918.8 (m), 819.3 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 2.26-2.37 (m, 4 H, 2 × CH₂), 5.03-5.08 (m, 5 H, 2 × CH_{2,olefin.} + CO-H), 5.65-5.75 (m, 2 H, 2 × CH_{olefin.}), 7.99 ppm (s, 1H, OCO-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 37.7 (CH₂), 72.2 (CH), 118.0 (CH₂), 132.9 (CH), 160.4 ppm (CH).

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 99 (15) [*M*⁺ - C₃H₅], 94 (17) [*M*⁺ - CO₂H], 79 (50), 71 (53), 66 (14), 53 (10), 43 (100) [CO₂H], 41 (89) [C₃H₅].

4.3 4-Formylheptan (18)³³



Allgemeine Arbeitsvorschrift IX;

12.3 g (0.100 mol) 1-Brompropan; 2.43 g (0.100 mol) Mg; 40 mL Diethylether; 2 h bei 60 °C rühren; 7.41 g (0.100 mol) Ethylformiat in 10 mL Diethylether; 3 h bei 60 °C rühren; Fraktionierung im Grobvakuum.

Ausbeute: 4.24 g (59 %) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 39 °C / 16 mbar

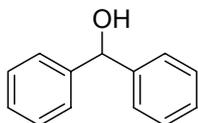
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3436.1 (m, br), 2960.6 (s), 2923.6 (s), 2874.4 (m), 1727.7 (s), 1659.1 (w), 1462.2 (m), 1384.1 (m), 1181.5 (s), 810.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.87-0.94 (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.22-1.60 (m, 8 H, $4 \times \text{CH}_2$), 5.00 (quint, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 1 H, CH), 8.08 ppm (s, 1 H, OCO-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.2 (CH_3), 18.6 (CH_2), 36.6 (CH_2), 74.4 (CH), 161.4 ppm (CH).

MS ($\text{DEI}^+ / 70$ eV) m/z (%): 101 (22) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 98 (15) [$M^+ - \text{CO}_2\text{H}$], 73 (47), 69 (9), 55 (100) [C_4H_9], 43 (24) [CO_2H].

4.4 Diphenylmethanol (19)³⁴



Allgemeine Arbeitsvorschrift IX;

34.5 g (0.220 mol) Brombenzol; 5.35 g (0.220 mol) Mg; 100 mL Diethylether; 1.5 h bei 60 °C rühren; 7.41 g (0.100 mol) Ethylformiat in 25 mL Diethylether; 4 h bei 60 °C rühren.

Fraktionierung im Feinvakuum.

Ausbeute: 5.82 g (63 %) farblose Flüssigkeit

Schmelzpunkt: 69 °C

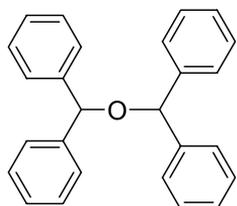
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3435.9 (w, br), 3109.3 (w), 3086.5 (w), 3060.9 (w), 3032.8 (w), 1943.6 (w), 1876.1 (w), 1818.8 (w), 1747.2 (w), 1689.4 (w), 1646.0 (w), 1597.5 (w), 1568.9 (w), 1479.8 (s), 1454.2 (w), 1429.3 (m), 1383.9, 1344.1 (w), 1169.9 (w), 1006.6 (w), 903.3 (w), 729.5 (vs), 697.9 (vs), 610.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.78$ (s, 1 H, OH), 5.77 (s, 1 H, CH), 7.18-7.33 ppm (m, 10 H, $10 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 76.7$ (CH), 126.9 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 144.2 ppm (C_q).

MS ($\text{DEI}^+ / 70$ eV) m/z (%): 184 (51) [M^+], 167 (17) [$M^+ - \text{OH}$], 107 (100) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 77 (44) [C_6H_5], 51 (15).

4.5 1,2-Bis(diphenylmethyl)ether (20)³⁵



Allgemeine Arbeitsvorschrift IX;

15.0 g (95.2 mmol) Brombenzol; 2.31 g (95.2 mmol) Mg;
30 mL Diethylether; 2 h bei 60 °C; 2.86 g (47.6 mmol)
Methylformiat in 10 mL Diethylether; 3 h bei 60 °C rühren.
Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über 250 mL

Kieselgel mit dem Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ 1:3.

Ausbeute: 1.47 g (18 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 110 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ 3:1) = 0.28

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3056.6$ (w), 1710.5 (m), 1585.9 (w), 1492.1 (m), 1453.9 (w),
1444.9 (m), 1405.8 (w), 1291.5 (m), 1234.0 (w), 1182.4 (w), 1140.1 (w),
1115.8 (w), 1077.5 (w), 1050.0 (w), 1024.2 (s), 1006.2 (s), 935.7 (w),
918.0 (s), 860.0 (m), 769.3 (m), 756.2 (m), 734.9 (s), 697.7 (vs),
668.8 cm^{-1} (s).

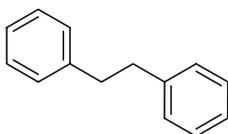
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 5.32$ (s, 2 H, $2 \times \text{CH}$), 7.16-7.30
ppm (m, 20 H, $20 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 80.0$ (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 128.4 (CH), 142.2 ppm (C_q).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 183 (53) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{11}$], 167 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}$], 152 (22), 105 (16) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_5$], 77 (8) [C_6H_5], 51 (2).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$ (350.2): Ber. C 89.11, H 6.33;
 Gef. C 88.72, H 6.45.

4.6 1,2-Diphenylethan (21)³⁶



Allgemeine Arbeitsvorschrift IX;

37.6 g (0.220 mol) (Brommethyl)benzol; 5.35 g (0.220 mol) Mg; 40 mL Diethylether; 2 h bei 60 °C rühren; 7.41 g (0.100 mol) Ethylformiat in 10 mL Diethylether; 3.5 h bei 60 °C rühren. Fraktionierung im Feinvakuum.

Ausbeute: 9.50 g (47 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 56 °C

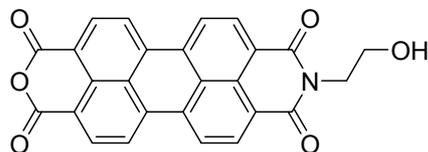
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 2.92$ (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 7.16-7.30 ppm (m, 10 H, $10 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 38.3$ (CH_2), 126.3 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 142.2 ppm (C_q).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 182 (27) [M^+], 91 (100) [$M^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 65 (9).

5 Synthese von Farbstoffvorstufen

5.1 9-(2-Hydroxyethyl)-2-benzopyrano[6',5':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (37)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VII;

1.34 g (21.9 mmol) 2-Aminoethanol; 30 mL Wasser; 2.25 g (5.02 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid - 9 - carbonsäure - 10-

carbonsäure-Kaliumsalz; 30 mL 2 M Salzsäure.

Ausbeute: 1.98 g (91 %) dunkelbrauner Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

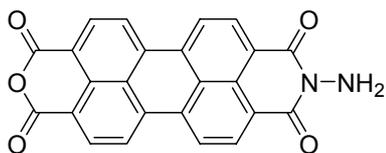
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3476.3 (s, br.), 2924.5 (m), 1764.1 (s), 1714.8 (s), 1693.4 (s), 1653.7 (s), 1593.0 (s), 1505.6 (m), 1431.4 (m), 1404.5 (m), 1373.7 (m), 1350.4 (m), 1322.8 (m), 1273.5 (m), 1236.8 (m), 1171.7 (m), 1154.7 (m), 1143.8 (m), 1128.5 (m), 1062.0 (m), 1041.3 (m), 1015.7 (m), 887.0 (w), 864.1 (w), 850.8 (w), 807.9 (m), 790.7 (w), 770.7 (w), 736.2 (m), 635.4 (w), 575.0 (w), 440.1 cm^{-1} (w).

UV/Vis (H_2SO_4): λ_{max} (E) = 391 (0.12), 544 (0.64), 583 nm (1.00).

Fluoreszenz (H_2SO_4): λ_{max} (I) = 629 (1.00), 678 nm (0.17).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 435 (5) [M^+], 405 (5) [$M^+ - \text{CH}_2\text{O}$], 392 (32) [$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{NO}_5$], 346 (11) [$392 - \text{CO}_2$], 319 (7) [$392 - \text{CO}_2 - \text{CO}$], 248 (12) [perylene $\text{C}_{20}\text{H}_8^+$], 193 (8) [$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{NO}_2^+$], 124 (9), 77 (9), 69 (14), 57 (16) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}^+$], 44 (100) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$].

5.2 9-Amino-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (38)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VII;

450 mg (11.2 mmol) Hydrazin Hydrat (80proz. Lösung in Wasser); 15 mL Wasser; 1.10 g (2.45 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid-9-

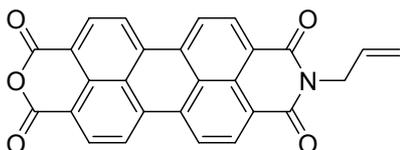
carbonsäure-10-carbonsäure-Kaliumsalz; 5 mL 25proz. Salzsäure in 15 mL Wasser; Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 90 °C.

Ausbeute: 867 mg (87 %) braunes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2357.6 (w), 1763.9 (s), 1732.2 (vs), 1690.4 (s), 1641.9 (s), 1592.1 (vs), 1507.3 (w), 1404.1 (w), 1372.2 (w), 1324.7 (w), 1299.7 (w), 1275.5 (w), 1244.7 (m), 1170.3 (w), 1151.8 (w), 1111.0 (w), 1023.5 (m), 902.7 (w), 848.0 (w), 805.7 (m), 791.8 (w), 778.2 (w), 731.4 cm^{-1} (m).

5.3 9-Allyl-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (39)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VII;

1.12 g (19.6 mmol) Allylamin; 30 mL Wasser;
2.00 g (4.46 mmol) Perylen - 3,4 - dicarbonsäureanhydrid - 9 - carbonsäure-10-

carbonsäure-Kaliumsalz; 150 mL 2 M Salzsäure.

Ausbeute: 1.91 g (99 %) braunes Pulver

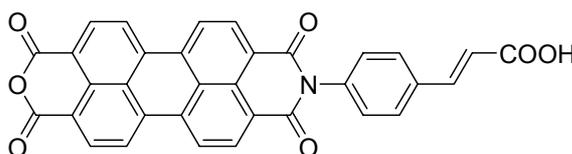
Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065.8 (m), 1762.1 (s), 1726.4 (vs), 1693.4 (s), 1651.8 (s), 1613.9 (w), 1589.9 (vs), 1505.1 (w), 1452.0 (w), 1427.8 (w), 1404.3 (w), 1373.8 (w), 1350.0 (w), 1319.6 (m), 1295.5 (w), 1241.2 (m), 1175.0 (w),

1151.6 (w), 1129.6 (w), 1098.0 (w), 1016.0 (m), 927.6 (w), 850.0 (w), 806.5 (m), 791.7 (w), 768.6 (w), 734.9 (m), 672.3 cm^{-1} (w).

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 431 (77) [M^+], 416 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$], 248 (8) [$\text{C}_{20}\text{H}_8^+$], 124 (10) [$\text{C}_{10}\text{H}_4^+$].

5.4 9-(4-Phenylacrylsäure)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (40)



1.63 g (9.99 mmol) 4-Aminozimtsäure Hydrochlorid werden in 20 mL Wasser gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung

gibt man langsam und portionsweise 1.50 g (3.34 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäure-Kaliumsalz, lässt die braune Suspension 30 Minuten weiter bei 0 °C rühren und erhitzt anschließend 2 h unter Rühren auf 90 °C. Es werden 4.5 g 2.5 M Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und das Gemisch weitere 2 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit 150 mL 2 M Salzsäure angesäuert und der ausgefallene Niederschlag über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und getrocknet.

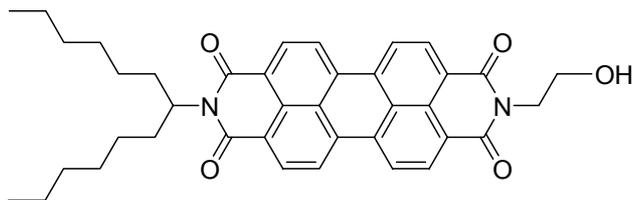
Ausbeute: 924 mg (51 %) braunes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3443.0 (w), 3119.1 (w), 1773.7 (vs), 1742.3 (vs), 1614.5 (w), 1594.7 (vs), 1506.9 (m), 1406.3 (m), 1300.1 (vs), 1235.1 (s), 1150.2 (m), 1120.9 (s), 1024.0 (s), 938.3 (w), 860.4 (w), 809.2 (m), 793.6 (w), 758.4 (w), 734.1 (m), 640.6 (w), 602.0 (w), 571.2 (w), 503.7 cm^{-1} (w).

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 537 (< 1) [M^+], 493 (< 1) [$M^+ - \text{CO}_2$], 392 (100) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$], 348 (60) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2 - \text{CO}_2$], 320 (35) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{CO}$].

5.5 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (27)¹³⁷



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

500 mg (0.872 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 100 mg (1.64 mmol) 2-Aminoethanol; 3.0 g Imidazol; 15 mL Ethanol; 60 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 40:1.

Ausbeute: 492 mg (91 %) braunroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.40

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436.5 (m), 2954.2 (m), 2926.6 (m), 2856.6 (m), 1697.8 (vs), 1656.2 (vs), 1595.3 (s), 1578 (m), 1507.8 (w), 1438.4 (m), 1404.5 (m), 1378.5 (w), 1342.5 (s), 1250.6 (m), 1171.5 (w), 1127.3 (w), 1107.3 (w), 1056.5 (w), 957.8 (w), 852.4 (w), 810.2 (m), 746.2 (m), 594.1 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.23-1.54 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.88 (m, 2 H, CH₂), 2.25 (m, 2 H, CH₂), 4.03 (t, ³J(H,H) = 5.2 Hz, 2 H, CH₂), 4.50 (t, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 2 H, CH₂-OH), 5.19 (m, 1 H, CH), 8.60-8.70 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 43.0, 54.8, 61.8, 123.0, 126.5, 129.5, 131.7, 134.2, 135.1, 164.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 459 (0.21), 490 (0.58), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 535 (1.00), 576.5 nm (0.37).

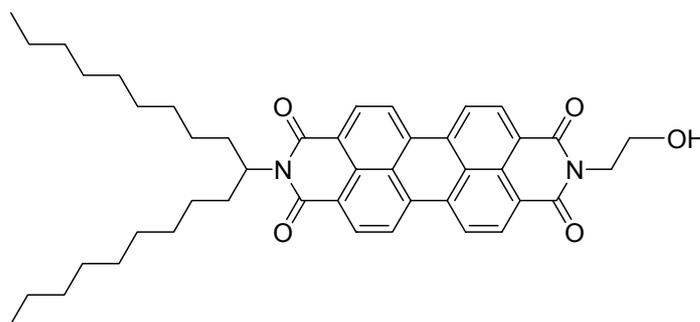
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 489 \text{ nm}$, $E_{489 \text{ nm}} = 0.0317 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 616 (53) [*M*⁺], 599 (9) [*M*⁺ – OH], 434 (72) [*M*⁺ – C₁₃H₂₆], 391 (100) [*M*⁺ – C₁₃H₂₆ – C₂H₅O].

HMRS(C₃₉H₄₀N₂O₅): Ber. *m/z*: 616.294;
Gef. *m/z*: 616.295.

5.6 2-(2-Hydroxyethyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (41)¹³⁷



1.00 g (2.30 mmol) 9-(2-Hydroxyethyl)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6] anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **37** werden zusammen mit einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat bei 140 °C in 9 g Imidazol geschmolzen und 3 h mit 1.30 g (4.60 mmol) 1-Nonyldecylamin kondensiert. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 40 mL Essigsäure und 40 mL 2 M Salzsäure unterbrochen, der gebildete Niederschlag über eine D4-Mikrofilternutsche abgesaugt und das Produkt chromatographisch über 1000 mL grobes Kieselgel (Glassäule 800 × 42 mm) mit Chloroform/Ethanol 20:1 als zweite Bande eluiert.

Ausbeute: 954 mg (59 %) braunroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 20:1) = 0.21

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436.5$ (s, br.), 2923.9 (s), 2853.2 (s), 1696.9 (s), 1656.8 (s), 1594.9 (s), 1577.8 (m), 1438.1 (m), 1404.1 (m), 1341.9 (s), 1253.0 (m), 1169.4 (m), 1126.4 (w), 1057.9 (w), 855.4 (w), 810.0 (m), 745.2 (m), 432.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.76$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.13-1.28 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.80 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.17 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.96 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ Hz, 2 H, N- CH_2), 4.44 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.11 (m, 1 H, N-CH), 8.57-8.66 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 29.5, 31.8, 32.4, 42.9, 54.8, 61.7, 122.8, 122.9, 123.3, 126.3, 126.5, 129.5, 131.1, 131.7, 134.2, 135.0, 164.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 459$ (0.22), 490 (0.60), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 535$ (1.00), 577 (0.37), 624 nm (0.06).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

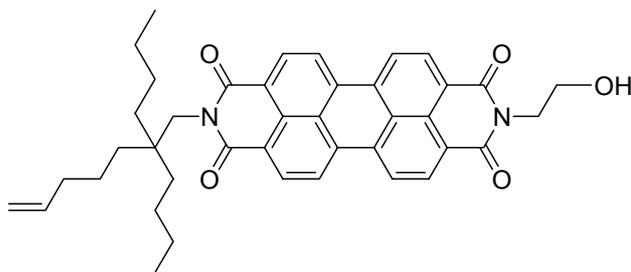
$\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm}} = 0.0307 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI+/70 eV): m/z (%): 700 (71) [M^+], 683 (11) [$M^+ - \text{OH}$], 657 (6) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$], 447 (6), 434 (78) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 391 (100) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{C}_{19}\text{H}_{38}$], 373 (10) [434 - $\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$], 345 (7) [373 - CO].

HMRS($\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_5$): Ber. m/z: 700.387;

Gef. m/z: 642.389.

5.7 2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (42)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

600 mg (1.38 mmol) 9-(2-Hydroxyethyl)2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **37**, 396 mg (1.76 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-enylamin; 5.0 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 15 mL Ethanol; 150 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 1000 mL grobes Kieselgel (Glassäule 800 × 42 mm) mit Chloroform/Ethanol 30:1.

Ausbeute: 742 mg (84 %) rotbrauner Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1) = 0.12

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3523.4 (w), 3074.3 (w), 2953.5 (m), 2930.9 (m), 2862.2 (m), 1693.5 (s), 1646.2 (vs), 1593.4 (s), 1577.1 (m), 1506.8 (w), 1438.1 (w), 1403.5 (w), 1336.3 (m), 1251.2 (w), 1169.4 (w), 1126.3 (w), 1059.7 (w), 908.0 (w), 856.9 (w), 808.8 (m), 793.9 (w), 744.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.89 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.24-1.33 (m, 14 H, 7 × CH_2), 1.42-1.47 (m, 2 H, CH_2), 2.01 (q, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.3 Hz, 2 H, $\text{C}_q\text{-CH}_2$), 4.07 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 5.2 Hz, 2 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.22 (s, 2 H, $\text{N-CH}_2\text{-C}_q$), 4.50 (t, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 5.2 Hz, 2 H, HO-CH_2), 4.96-4.97 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.99-5.00 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.78-5.85 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.42-8.46 (m, 4 H, 4 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.52-8.53 (m, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.60-8.62 ppm (m, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.2, 23.1, 23.8, 25.8, 34.8, 35.8, 35.9, 40.7, 43.0, 45.7, 61.5, 114.3, 122.8, 122.9, 123.2, 123.6, 129.0, 129.4, 131.2, 131.5, 134.0, 134.8, 139.2, 164.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 458.8 (0.22), 490.0 (0.60), 526.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 535.5 (1.00), 577.3 (0.54), 625.3 nm (0.13).

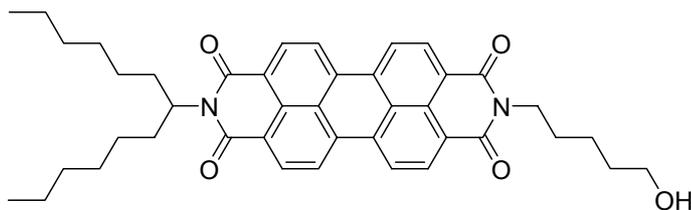
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm}}$ = 0.0344 cm^{-1} , Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%): 642 (100) [M^+], 448 (64) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{27}$], 433 (23) [$M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{29}$], 405 (98) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{27} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 390 (13) [$M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{29} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$].

HMRS ($\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$): Ber. m/z : 642.3094;
Gef. m/z : 642.3099.

5.8 2-(1-Hexylheptyl)-9-(6-hydroxypentyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (28)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI; Durchführung unter Argon;

300 mg (0.523 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano-[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 80.9 mg (0.784 mmol) 5-Amino-1-pentanol; 3.5 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 40 mL Essigsäure; 60 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 20:1.

Ausbeute: 290 mg (84 %) hellrotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 20:1) = 0.12

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3468.1 (w,br.), 2928.1 (w), 2858.1 (w), 1697.1 (s), 1657.1 (vs), 1595.5 (m), 1578.7 (w), 1507.8 (w), 1439.4 (w), 1404.5 (m), 1342.5 (m), 1253.2 (w), 1176.2 (w), 1126.9 (w), 1107.9 (w), 853.1 (w), 810.5 (m), 747.5 (m), 627.0 (w), 432.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.19-1.38 (m, 16 H, 8 \times CH_2), 1.67-1.72 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.80-1.90 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.69 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 2 H, N-CH_2), 4.24-4.25 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.16-5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 8.59-8.68 ppm (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 23.3, 26.9, 27.9, 29.2, 31.8, 32.4, 40.4, 54.8, 62.8, 123.0, 123.1, 123.2, 126.4, 126.5, 129.4, 129.6, 131.2, 131.5, 131.9, 134.4, 134.8, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.9 (17800), 489.9 (49000), 526.4 nm (82000).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 532.9 (1.00), 576.3 (0.54), 625.3 nm (0.13).

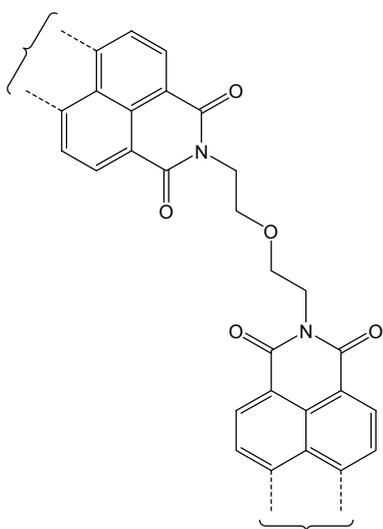
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

λ_{exc} = 489 nm, $E_{489 \text{ nm}}$ = 0.0242 cm^{-1} , Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 658 (85) [M^+], 641 (13) [$M^+ - \text{OH}$], 573 (6) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 476 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 459 (11) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{OH}$], 390 (69) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$].

$\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$ (642.3): Ber. C 76.57, H 7.04, N 4.25;
Gef. C 76.31, H 7.06, N 4.07.

5.9 2-{2-(2-Ethoxyethyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (47)



^{xxxiii} 140 mg (0.200 mmol) 2-(2-Hydroxyethyl)-9-(1-nonyldecyl) anthra [2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **41** werden unter Argon in 5 mL Chloroform abs. gelöst und 61 mg (0.60 mmol) Triethylamin zugegeben. In die rote Lösung werden 122 mg (0.553 mmol) (2-Cyanoethyl)-*N,N*-diisopropyl-phosphonamidchlorid gegeben und das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 120 mL Chloroform verdünnt, die organische Phase dreimal mit jeweils 80 mL 5proz. Natriumbicarbonat-Lösung extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Reinigung wird das Produktgemisch zweimal über je 1000 mL grobes Kieselgel (Glassäule 700 × 55 mm) mit Chloroform/Aceton 10:1 chromatographisch aufgetrennt. Das Produkt wird als vierte Fraktion eluiert.

Ausbeute: 30 mg (22 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/Aceton 10:1) = 0.06

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921.2 (vs), 2852.1 (s), 1748.9 (w), 1696.4 (s), 1653.8 (vs), 1592.9 (s), 1577.0 (m), 1506.6 (w), 1436.0 (w), 1403.6 (m), 1338.8 (s), 1247.4 (m), 1194.0 (w), 1175.5 (w), 1125.5 (w), 1065.1 (w), 1005.6 (w), 851.1 (w), 808.5 (m), 788.1 (w), 744.0 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.22-1.41 (m, 56 H, 28 CH₂), 1.87-1.95 (m, 4 H, β -CH₂), 2.20-2.29 (m, 4 H, β -CH₂), 4.53 (t, ³*J*(H,H) = 5.1 Hz, 4 H, 2 × N-CH₂-CH₂),

^{xxxiii} Vollständige Struktur siehe Abbildung 26 auf Seite 28

4.62 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{O}$), 5.12-5.19 (m, 2 H, $2 \times \alpha\text{-CH}$),
8.00-8.02 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.11-8.13 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.24-
8.26 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.39-8.45 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.1, 22.7, 27.1, 29.3, 29.6, 31.9,$
 $32.3, 39.1, 54.9, 65.0, 122.4, 122.5, 122.7, 125.7, 128.9, 129.0, 131.0,$
 $133.5, 134.1, 163.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 459.0 (0.23), 490.0 (0.63), 527.0 \text{ nm} (1.00)$.

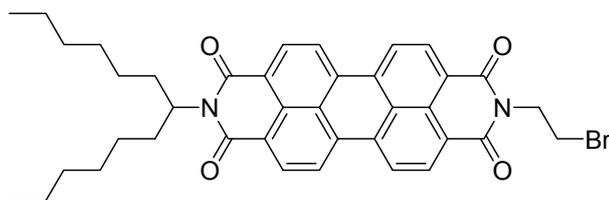
Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 573.8 (1.00), 577.0 (0.52), 625.3 \text{ nm} (0.13)$.

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}, E_{488 \text{ nm}} = 0.0271 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 1383 (< 1) [M^+], 1366 (< 1) [$M^+ - \text{HO}$], 1257 (< 1)
[$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$], 1100 (< 1) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19} - \text{OH}$], 700 (64) [$M^+ - \text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_4$],
684 (39) [$M^+ - \text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_5$], 432 (4) [$M^+ - \text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{C}_9\text{H}_{19}$], 418 (74)
[$M^+ - \text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_5 - \text{C}_9\text{H}_{19}$].

5.10 2-(2-Bromethyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (45)



Variante I:⁴⁰

46 mg (75 μmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-Hydroxyethyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **27** werden in 2.0 mL Chloroform in der Siedehitze gelöst, 270 mg (0.375 mmol) Phosphortribromid zugefügt und das Gemisch 4 h unter Rückfluss gerührt. Zur Hydrolyse werden langsam 3.0 g Eis zugegeben, das Gemisch mit 50 mL 2proz. Natriumcarbonat-Lösung extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Reinigung wird das Produkt

über 350 mL grobes Kieselgel (Glassäule 600 × 34 mm) mit Chloroform als erste Fraktion eluiert.

Ausbeute: 4 mg (8 %) roter Feststoff

Variante II:

100 mg (0.162 mmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **27** werden in 10 mL Chloroform gelöst, 307 mg (1.13 mmol) Phosphortribromid zugegeben und das Gemisch 3.5 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt mit 30 mL Acetonitril ausgefällt und der tiefrote Niederschlag über eine D5-Glasfilternutsche filtriert. Zur Reinigung wird das Produkt als erste Fraktion über 350 mL grobes Kieselgel (Glassäule 600 × 34 mm) mit Chloroform eluiert.

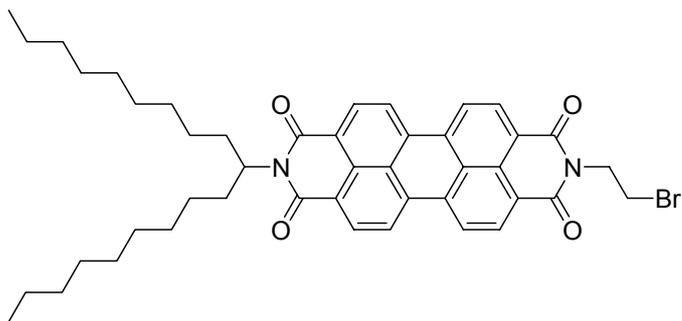
Ausbeute: 29 mg (26 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.27

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.24-1.35 (m, 16 H, 8 × CH_2), 1.85-1.94 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.70 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 4.59 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 2 H, N-CH_2), 5.17 (m, 1 H, CH), 8.32-8.57 ppm (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

5.11 2-(2-Bromethyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (46)



100 mg (0.143 mmol) 2-(2-Hydroxyethyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **41** werden in 6 mL Chloroform gelöst und 193 mg (0.713 mmol) Phosphortribromid zugegen. Das Gemisch wird 4 h unter Rückfluss gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Das Rohprodukt wird durch die Zugabe von 25 mL Methanol ausgefällt, über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und das Produkt als zweite Fraktion über 500 mL (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethylacetat 30:1 eluiert.

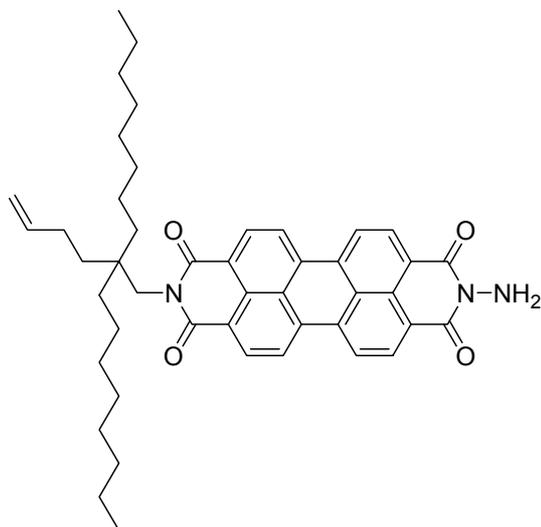
Ausbeute: 30 mg (27 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 30:1) = 0.64

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.18-1.36 (m, 28 H, 14 × CH_2), 1.81-1.97 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.17-3.71 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.71 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 4.61 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 2 H, N-CH_2), 5.18 (m, 1 H, CH), 8.40-8.62 ppm (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

5.12 2-Amino-9-(2-but-3-enyl-2-octyldecyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (44)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

700 mg (1.72 mmol) 9-Amino-2-benzopyrano-[6',5'4':10,5,6] anthra [2,1,9-def] isochinolin-1,3,8,10-tetraon **38**; 836 mg (2.58 mmol) 2-But-3-enyl-2-octyldecylamin **5c**; 4.0 g Imidazol, Spatelspitze Zink-acetat Dihydrat; 15 mL Ethanol; 100 mL 2 M Salzsäure; Trocknen im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid/ Phosphor(V)oxid; Chromatographie über 800 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) über Chloroform/Ethanol 30:1.

Ausbeute: 579 mg (47 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 30:1) = 0.10

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3329.9 (w), 3243.5 (w), 3073.7 (w), 2921.7 (vs), 2851.6 (s), 1696.7 (vs), 1652.1 (vs), 1592.6 (vs), 1576.3 (m), 1507.3 (w), 1456.9 (w), 1436.0 (w), 1402.3 (m), 1367.5 (m), 1339.7 (s), 1301.1 (m), 1251.2 (m), 1201.2 (w), 1171.2 (w), 1123.9 (w), 991.0 (w), 903.3 (w), 850.1 (w), 807.9 (m), 793.9 (w), 756.9 (w), 737.8 (m), 666.6 cm⁻¹ (w).

D. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.86$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.40 (m, 30 H, $15 \times \text{CH}_2$), 2.10-2.14 (m, 2 H, CH_2), 4.24 (s, 2 H, N- CH_2), 4.90-4.91 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.99-5.02 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.79-5.85 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.51-8.64 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.2, 22.7, 23.6, 28.2, 29.4, 29.7, 30.8, 32.0, 35.6, 36.3, 40.8, 45.7, 113.9, 122.3, 122.9, 123.4, 123.8, 126.0, 127.9, 129.1, 131.4, 131.6, 134.0, 135.1, 139.8, 160.1, 164.1$ ppm.

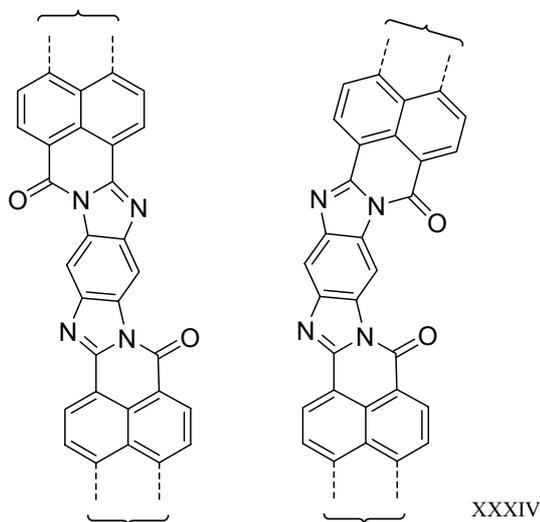
UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 460 (0.24), 491.6 (0.62), 528.4 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): Keine Intensität messbar

MS: (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%): 711 (21) [M^+], 696 (13) [$M^+ - \text{NH}_2$], 419 (100) [$M^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{41}$], 404 (76) [$M^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{43}$], 390 (28) [$M^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{43} - \text{NH}_2$].

HMRS ($\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber. m/z : 712.411 [$M^+ + \text{H}$];
Gef. m/z : 712.410.

5.13 Synthese von 5H,7H,15H,20H,22H,30H-6,21-Bis(1-nonyldecyl)benzo[1''',2''';4,5';4'',5''';4',5'']diimidazo[2,1-a;2',1'-a]dianthra[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']-5,7,15,20,22,30-hexaon (71a) und 5H,7H,19H,21H,26H,30H-6,20-Bis(1-nonyldecyl)benzo[1''',2''';4,5';4'',5''';5'',4']diimidazo[2',1'-a;2'',1''-a]dianthra[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']-5,7,19,21,26,30-hexaon (71b)



50.3 mg (0.177 mmol) Tetraaminobenzol Tetra-hydrochlorid, 256 mg (0.390 mmol) 9-(1-Nonyldecyl) -2-benzopyrano - [6',5'4':10,5,6] anthra [2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **25**, eine Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat und 2.0 g Imidazol werden unter Argon vermengt und bei 150 °C geschmolzen. Dann wird die Temperatur auf 200 °C erhöht und die Mischung fünf Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen werden 40 mL Ethanol zugegeben, das Produktgemisch mit 120 mL 2 M Salzsäure ausgefällt über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und getrocknet. Das braune Rohprodukt (228 mg) wird fein verrieben und 14 h durch Extraktion mit 7 mL siedendem Ethanol von löslichen Nebenprodukten befreit. Zur Reinigung wird das Produkt mehrmals chromatographiert. Aufgrund des pigmentartigen Charakters ist die Trennleistung auf ca. 20 bis 30 mg auf 2000 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 75; Laufmittel Chloroform/Ethanol 10:1) beschränkt. Nach mehreren Durchgängen können reine Fraktionen der beiden Isomere abgetrennt werden. Man erhält das *trans*-Isomere als blauen und das *cis*-Isomere als violetten Feststoff. ^{XXXV}

^{XXXIV} Vollständige Struktur siehe Abbildung 66; Seite 61

^{XXXV} Siehe auch Lit. 87

trans-BABIP (**71a**):

UV/Vis (CHCl₃):^{XXXVI} λ_{\max} (*E*) = 598.0 (1.00), 638.0 nm (0.81).

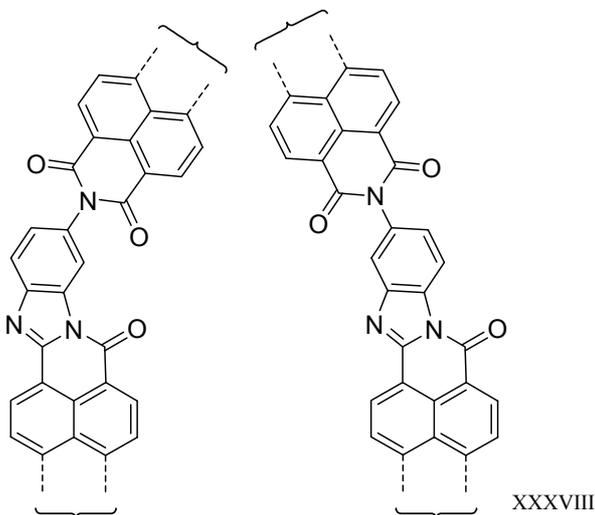
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 683.0 (1.00), 729.5 nm (0.62).

cis-BABIP (**71b**):

UV/Vis (CHCl₃):^{XXXVII} λ_{\max} (*E*) = 555.4 (0.85), 594.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 623.0 (1.00), 668.5 nm (0.56, sh.).

5.14 Synthese von Monoamidin-mono(dicarboximid)-Farbstoffen



50 mg (87 μ mol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano-

[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*] iso-chinolin-1,3,8,10-tetraon **2** werden zusammen mit 6.9 mg (35 μ mol) Triaminobenzol Dihydrochlorid, einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat und 390 mg Imidazol unter Argon vermengt und bei 110 °C geschmolzen. Das Gemisch wird 4 h bei 165 °C kondensiert, dem Gemisch 12 mL Ethanol zugefügt und das Rohgemisch mit 40 mL 2 M Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird über Nacht gealtert, über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und über Nacht im Ofen getrocknet. Zur Reinigung wird das Gemisch über 500 mL Aluminiumoxid (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 50:1 von unlöslichen

^{XXXVI} Maximum normiert auf 1.00; Absorbance der Lösung: $E = 0.0450 \text{ cm}^{-1}$.

^{XXXVII} Maximum normiert auf 1.00; Absorbance der Lösung: $E = 0.0178 \text{ cm}^{-1}$.

^{XXXVIII} Vollständige Struktur siehe Abbildung 70, Seite 64

Komponenten abgetrennt und die Fraktionen anschließend über 1000 mL grobes Kieselgel (Glassäule 800 × 42 mm) mit Chloroform/Ethanol 10:1 aufgetrennt. Man erhält zwei Fraktionen, die erneut über 1000 mL grobes Kieselgel (Glassäule 800 × 42 mm) mit Chloroform/Ethanol 20:1 eluiert werden. Man erhält insgesamt vier Farbstofffraktionen, bestehend aus zwei isomeren Heterobichromophoren und zwei isomeren Monochromophoren.

Isomere Heterobichromophore:

Fraktion I:

12-{2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl}-2-(1-hexylheptyl)benzimidazo[2,1-*a*]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8(2H)-trion (72a)

Ausbeute: 4.4 mg (10 %) rotbrauner Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.3 (vs), 2853.4 (s), 1691.7 (vs), 1649.2 (vs), 1591.9 (vs), 1577.9 (m), 1504.4 (w), 1456.1 (w), 1430.7 (w), 1405.2 (w), 1339.7 (s), 1247.5 (m), 1174.0 (m), 1107.0 (w), 965.8 (w), 861.2 (w), 809.3 (m), 794.1 (w), 744.1 (m), 657.6 cm⁻¹ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 461.4 (0.20), 493.2 (0.52), 531.4 (1.00), 570.2 nm (0.55).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 495.0 (0.15), 523.3 (1.00), 545.0 nm (0.55).

Fluoreszenzquantenausbeute: 0.99

$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488 \text{ nm}} = 0.0244 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 1215 (0.2) [*M*⁺], 1034 (0.2) [*M*⁺ - C₁₃H₂₇], 851 (0.8) [*M*⁺ - 2 × C₁₃H₂₇], 645 (0.2) [*M*⁺ - C₃₇H₃₅N₂O₄], 463 (0.9) [*M*⁺ - C₃₇H₃₅N₂O₄ - C₁₃H₂₇], 390 (6.4) [*M*⁺ - C₃₇H₃₅N₂O₄ - 2 × C₁₃H₂₇].

Fraktion II:

11-{2-(1-Hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl}-2-(1-hexylheptyl)benzimidazo[2,1-*a*]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8(2H)-trion (72b)

Ausbeute: 2.4 mg (6 %) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 461.6 (0.20), 493.6 (0.51), 532.6 (1.00), 571.4 nm (0.60).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 525.5 (1.00), 546.8 nm (0.61).

Fluoreszenzquantenausbeute: 0.85

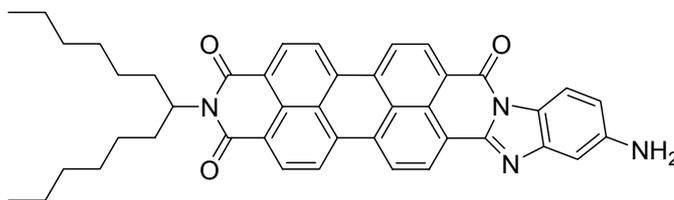
$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488 \text{ nm}} = 0.0226 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 1215 (1) [*M*⁺], 1034 (2) [*M*⁺ - C₁₃H₂₇], 851 (9) [*M*⁺ - 2 × C₁₃H₂₇], 463 (1) [*M*⁺ - C₃₇H₃₅N₂O₄ - C₁₃H₂₇].

Isomere Monochromophore:

Fraktion III:

12-Amino-2-(1-hexylheptyl)benzimidazo[2,1-*a*]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8(2H)-trion (73a)



Ausbeute: 1.0 mg (3 %) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.76$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.14-1.29 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.78-1.84 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.14-2.21 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.57 (s, 2 H, NH_2), 5.11-5.14 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.45-7.47 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.63-7.65 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.87-7.88 (m, 1 H, CH_{aryl}), 8.30 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.63-8.69 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.71-8.73 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.88-8.89 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.21-9.26 ppm (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

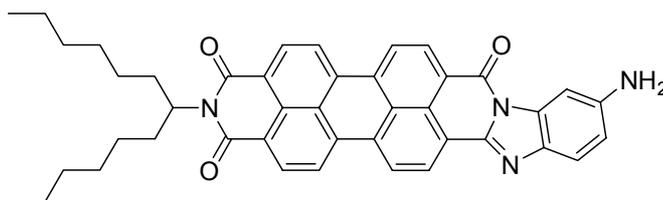
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 320.0 (0.48), 368.6 (0.41), 390.6 (0.32), 593.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): Keine Intensität messbar

MS: ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 660 (46) [M^+], 643 (3) [$M^+ - \text{NH}_3$], 478 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 433 (13) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{CNO}$].

Fraktion IV:

11-Amino-2-(1-hexylheptyl)benzimidazo[2,1-*a*]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8(2H)-trion (73b)



Ausbeute: 6.2 mg (18 %) brauner Feststoff

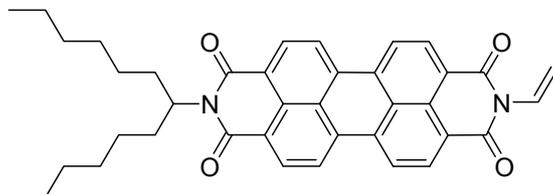
Schmelzpunkt: > 250 °C

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 315.0 (0.40), 350.4 (0.28), 368.2 (0.28), 388.0 (0.10), 521.4 (0.80), 549.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): Keine Intensität messbar

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 660 (35) [*M*⁺], 643 (4) [*M*⁺ – NH₃], 478 (100) [*M*⁺ – C₁₃H₂₇], 433 (11) [*M*⁺ – C₁₃H₂₇ – CNO].

5.15 Syntheseversuch von 2-(1-Hexylheptyl)-9-(vinyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon

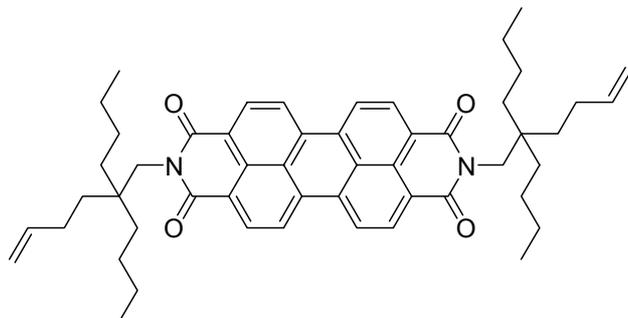


20 mg (29 mmol) 2-(2-Bromethyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon werden unter Argon in 8 mL Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden 5 Tropfen DBU als Lösung in 2 mL Toluol über 10 Minuten zugetropft und das Reaktionsgemisch 20 Minuten unter Eiskühlung gerührt. Anschließend wird fünf Stunden auf 120 °C unter Rückfluss erwärmt, wobei sich die Lösung bei ca. 70 °C rasch tief dunkel färbt. Zum Abbruch der Reaktion wird das Gemisch nach dem Abkühlen zweimal mit jeweils 25 mL 2 M Salzsäure extrahiert, die organische Phase mit Toluol verdünnt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Reinigung wird das Produktgemisch über 300 mL Aluminiumoxid (Glassäule 300 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 20:1 eluiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man als Reaktionsprodukt 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxyethyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (27).^{xxxix}

^{xxxix} Bestätigt durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren einer authentischen Verbindung

6 Synthese von Olefinsubstituierten Perylenfarbstoffen

6.1 2,9-Bis-(2,2-dibutylhex-5-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (23a)



Allgemeine Arbeitsvorschrift IV;

460 mg (1.18 mmol) Perylo[3,4-cd:9,10-c'd']dipyran-1,3,8,10-tetraon **22**;
 4.5 g Imidazol; 1.00 g (4.74 mmol) 2,2-Dibutylhex-5-enylamin **5a**; 50 mL
 Ethanol; 80 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 1000 mL Kieselgel
 (Glassäule 700 × 54 mm) mit Chloroform/Ethanol 80:1.

Ausbeute: 869 mg (94 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.45

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2956.1 (s), 2924.5 (vs), 2854.2 (vs), 1702.4 (m), 1661.4 (m),
 1595.7 (m), 1579.3 (w), 1462.5 (m), 1405.1 (w), 1378.1 (w), 1335.5 (m),
 1250.6 (w), 1158.2 (w), 1124.8 (w), 907.4 (w), 810.6 (w), 748.5 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.90 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 12 H,
 4 × CH₃), 1.25-1.36 (m, 24 H, 12 × CH₂), 1.38-1.41 (m, 4 H, 2 × CH₂),
 2.11-2.14 (m, 4 H, 2 × CH₂), 4.25 (s, 4 H, 2 × N-CH₂), 4.89-4.19 (m, 2 H,
 CH_{2,olefin.}), 4.99-5.02 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.79-5.86 (m, 2 H, CH_{olefin.}),
 8.59-8.67 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen.}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.2, 23.7, 25.7, 28.3, 35.7, 35.9, 40.8, 45.6, 113.8, 123.0, 123.5, 126.5, 129.3, 131.4, 134.6, 139.8, 164.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 457.5 (18700), 488.4 (51000), 524.9 \text{ nm} (84700)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 533.8 (1.00), 576.0 (0.51), 626.3 \text{ nm} (0.12)$.

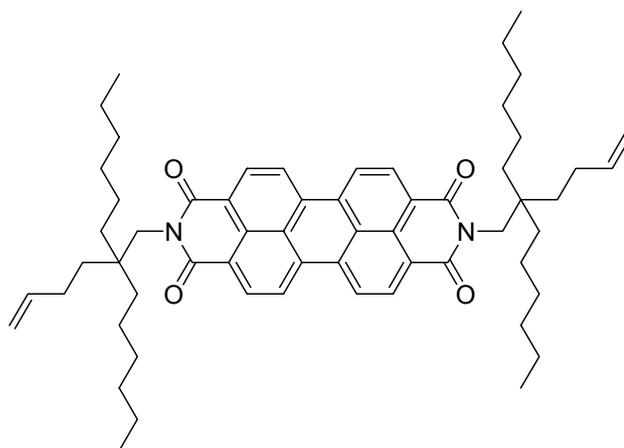
Fluoreszenzquantenausbeute: 0.99

$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}, E_{488 \text{ nm}} = 0.0259 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%): 778 (100) [M^+], 723 (21) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 598 (27) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 585 (12) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{27}$], 418 (67) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 404 (25) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25} - \text{C}_{14}\text{H}_{27}$], 390 (6) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{14}\text{H}_{27}$].

| | | | | |
|-----------------------------------------------------------|------|----------|---------|---------|
| $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$ (778.5): | Ber. | C 80.17, | H 8.02, | N 3.60; |
| | Gef. | C 79.99, | H 8.05, | N 3.62. |

6.2 2,9-Bis-(2-but-3-enyl-2-hexyloctyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**23b**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift V;

1.00 g (2.55 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon **22**;
6.0 g Imidazol; 2.73 g (10.2 mmol) 2-But-3-enyl-2-hexyloctylamin **4b**; 15
mL Ethanol 80 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 1000 mL
Kieselgel (Glassäule 700 × 54 mm) mit Chloroform.

Ausbeute: 1.69 g (74 %) hellroter, leuchtender Feststoff

Schmelzpunkt: 130 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.52

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3077.4 (w), 2954.7 (vs), 2929.7 (vs), 2857.8 (s), 1701.8 (s), 1661.5 (vs), 1595.6 (vs), 1579.0 (m), 1507.7 (w), 1458.7 (m), 1438.4 (m), 1405.4 (m), 1377.4 (m), 1335.8 (s), 1251.0 (m), 1216.4 (w), 1178.1 (w), 1159.4 (w), 1125.8 (w), 995.1 (w), 908.7 (m), 853.5 (m), 811.2 (m), 796.0 (w), 750.0 (w), 723.4 (w), 673.9 (w), 633.2 (w), 581.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.26-1.33 (m, 40 H, 20 \times CH_2), 1.37-1.40 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 2.10-2.14 (m, 4 H, 2 \times CH_2), 4.24 (s, 4 H, 2 \times N-CH_2), 4.89-4.91 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.98-5.01 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.79-5.85 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.54-8.63 ppm (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 13.9, 22.5, 23.3, 27.9, 30.2, 31.7, 35.3, 36.0, 40.5, 45.3, 113.6, 122.8, 123.3, 126.2, 129.0, 131.3, 134.3, 139.7, 164.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 457.7 (0.22), 488.7 (0.60), 525.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 533.3 (1.00), 575.8 (0.52), 624.8 nm (0.12).

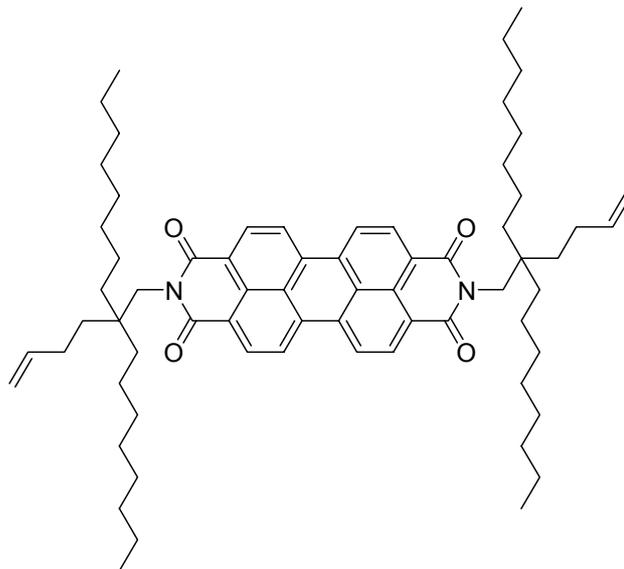
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm}}$ = 0.0401 cm^{-1} , Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%): 890 (100) [M^+], 835 (22) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_7$], 654 (39) [$M^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{33}$], 641 (17) [$M^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{35}$], 599 (8) [$M^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{35} - \text{C}_3\text{H}_7$], 418 (62) [$M - 2 \times \text{C}_{17}\text{H}_{33}$], 404 (31) [$M^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{C}_{18}\text{H}_{35}$], 391 (11) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{18}\text{H}_{35}$].

HMRS (C₆₀H₇₉N₂O₄): Ber. m/z: 891.604 [*M*⁺ + H];
Gef. m/z: 891.603.

6.3 2,9-Bis-(2-but-3-enyl-2-octyldecyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (23c)



Allgemeine Arbeitsvorschrift V;

500 mg (1.27 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon **22**;
3.5 g Imidazol; 1.65 g (5.10 mmol) 2-But-3-enyl-2-octyldecylamin **5c**;
15 mL Ethanol; 80 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 1000 mL
Kieselgel (Glassäule 700 × 54 mm) mit Chloroform.

Ausbeute: 875 mg (69 %) dunkelroter, glänzender Feststoff

Schmelzpunkt: 105 °C

*R*_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/*i*-Hexan 10:1) = 0.63

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3078.7 (w), 2919.3 (vs), 2852.5 (s), 1688.5 (m), 1651.6 (s),
1593.3 (m), 1577.3 (m), 1506.5 (w), 1482.0 (w), 1453.6 (w), 1435.0 (m),
1402.9 (m), 1378.4 (w), 1351.2 (m), 1331.8 (s), 1247.7 (m), 1215.3 (w),
1174.0 (w), 1155.0 (w), 1121.4 (w), 1007.1 (w), 900.0 (m), 873.3 (w),
849.8 (m), 810.0 (m), 795.6 (w), 748.4 (m), 721.7 (w), 658.2 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.86$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.32 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.38-1.40 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.10-2.14 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 4.23 (s, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.83-4.91 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.98-5.02 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.79-5.86 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.53-8.62 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.1, 22.7, 23.5, 28.2, 29.4, 29.6, 30.7, 31.9, 35.6, 36.2, 40.7, 44.6, 113.8, 123.0, 123.5, 126.3, 129.2, 131.4, 134.4, 139.8, 164.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 457.0 (19300), 488.8 (52200), 524.0 \text{ nm} (85100)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 534 (1.00), 576.3 (0.52), 621.3 \text{ nm} (0.12)$.

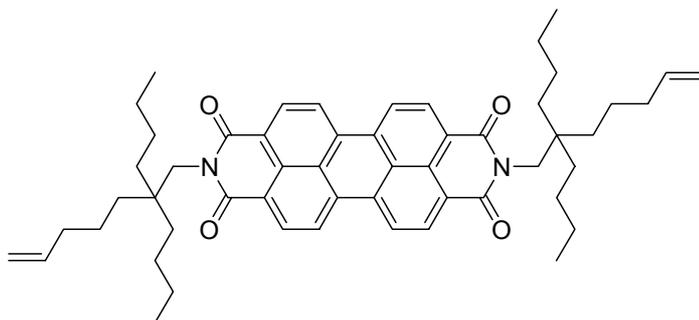
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}, E_{488 \text{ nm}} = 0.0256 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%): 1002 (100) [$M^+ - \text{H}$], 947 (23) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_7$], 710 (45) [$M^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{41}$], 697 (20) [$M^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{43}$], 418 (72) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{21}\text{H}_{41}$], 404 (35) [$M^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{41} - \text{C}_{22}\text{H}_{43}$], 391 (12) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{22}\text{H}_{43}$].

$\text{C}_{68}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_4$ (1003.5): Ber. C 81.39, H 9.44, N 2.79;
Gef. C 81.17, H 9.57, N 2.99.

6.4 2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (23d)



Allgemeine Arbeitsvorschrift IV; 1.00 g (2.55 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon **22**; 5.0 g Imidazol; 2.30 g (10.2 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-enylamin **5d**; 25 mL Ethanol; 80 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 1000 mL Kieselgel (Glassäule 700 × 54 mm) mit Chloroform/Ethanol 100:1; Allgemeine Arbeitsvorschrift XII zur Kristallisation.

Ausbeute: 1.77 g (86 %) bronzefarbene Nadeln

Schmelzpunkt: 239 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.49

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3076.8 (w), 2955.6 (m), 2932.4 (m), 2863.8 (m), 1698.7 (vs), 1660.2 (vs), 1594.8 (s), 1578.5 (m), 1507.9 (w), 1457.1 (w), 1438.7 (m), 1404.7 (m), 1335.9 (s), 1252.4 (m), 1217.1 (w), 1160.6 (w), 1125.6 (w), 1102.8 (w), 1013.0 (w), 909.1 (w), 854.2 (w), 811.4 (m), 796.0 (w), 752.1 (w), 632.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.89 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.25-1.32 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.42-1.47 (m, 4 H, 2 × CH₂), 2.00-2.03 (m, 4 H, 2 × CH₂), 4.23 (s, 4 H, 2 × N-CH₂), 4.89-4.91 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 4.96-4.99 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.78-5.85 (m, 2 H, CH_{olefin.}), 8.53-8.62 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.2, 23.1, 23.8, 25.7, 34.8, 35.8, 40.7, 45.6, 114.2, 123.0, 123.5, 126.4, 129.2, 131.3, 134.4, 139.2, 164.2 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 457.1 (0.22), 488.1 (0.60), 524.5 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 533.0 (1.00), 574.5 (0.52), 623.5 nm (0.12).

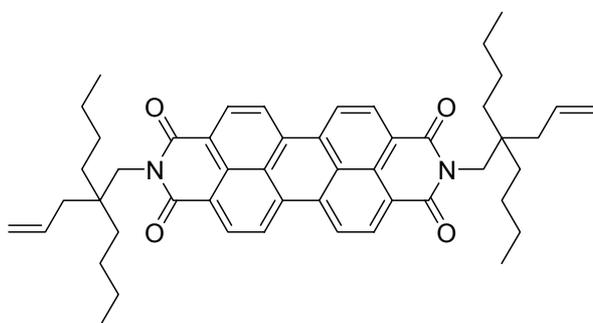
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 487 \text{ nm}$, $E_{487 \text{ nm}} = 0.0296 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 806 (100) [$M^+ - \text{H}$], 612 (43) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{27}$], 599 (11) [$M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{29}$], 418 (56) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{14}\text{H}_{27}$], 404 (19) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{27} - \text{C}_{15}\text{H}_{29}$], 391 (6) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{15}\text{H}_{29}$].

$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$ (807.1): Ber. C 80.36, H 8.24, N 3.47;
Gef. C 79.94, H 8.11, N 3.48.

6.5 2,9-Bis-(2-allyl-2-butylhexyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**23e**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift IV;

1.00 g (2.55 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon **22**;
6.0 g Imidazol; 2.01 g (10.2 mmol) 2-Allyl-2-butylhexylamin **5e**; 15 mL
Ethanol; 150 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 1000 mL Kieselgel
(Glassäule 1000 × 54 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1.

Ausbeute: 1.43 g (75 %) leuchtendes, oranges Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1) = 0.53

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3071.5$ (w), 2952.4 (m), 2929.4 (m), 2867.9 (m), 1691.4 (s),
1650.2 (vs), 1591.5 (s), 1576.3 (m), 1506.0 (w), 1464.4 (w), 1435.9 (m),
1401.9 (m), 1386.2 (w), 1370.1 (w), 1357.6 (w), 1333.8 (s), 1248.0 (m),
1216.0 (w), 1200.0 (w), 1158.2 (w), 1125.8 (w), 1103.1 (w), 1071.7 (w),

D. Experimenteller Teil

1016.7 (w), 1001.9 (w), 988.5 (w), 970.5 (w), 898.8 (w), 868.6 (w),
851.8 (w), 810.3 (m), 793.3 (w), 747.6 (m), 710.5 (w), 658.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.90$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.26-1.38 (m, 24 H, $12 \times \text{CH}_2$), 2.14 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 4.26 (s, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.92-4.94 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.00-5.02 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.90-5.97 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.60-8.66 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 16.4, 25.9, 27.8, 38.3, 43.0, 43.1, 48.0, 119.0, 125.2, 125.7, 128.7, 131.5, 133.7, 136.8, 137.4, 166.6$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(E) = 458.2$ (0.22), 489.1 (0.60), 525.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(I) = 534.5$ (1.00), 577.0 (0.52), 621.8 nm (0.12).

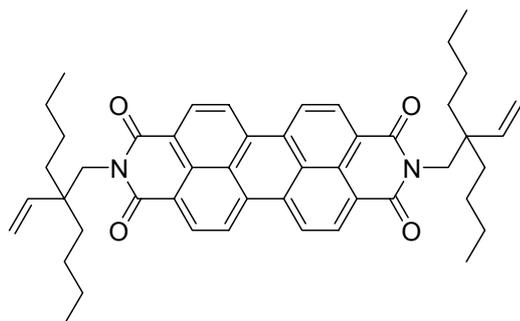
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, $E_{488 \text{ nm}} = 0.0323 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%): 750 (99) [M^+], 709 (57) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_5$], 584 (32) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{23}$], 571 (34) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 418 (100) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{12}\text{H}_{23}$], 404 (50) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{23} - \text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 391 (30) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{25}$].

HMRS ($\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 751.4469 [$M^+ + \text{H}$];
Gef. m/z : 751.4479.

6.6 2,9-Bis-(2-butyl-2-vinylhexyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (23f)



Allgemeine Arbeitsvorschrift IV;

658 mg (1.68 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon **22**;
6.0 g Imidazol; 700 mg (3.82 mmol) 2-Butyl-2-vinylhexylamin **5f**; 25 mL
Ethanol; 100 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 1000 mL Kieselgel
(Glassäule 700 × 54 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1.

Ausbeute: 928 mg (78 %) orangerotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.73

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080.6 (w), 2956.6 (m), 2932.1 (m), 2870.5 (m), 1700.9 (vs),
1660.3 (vs), 1595.0 (s), 1578.8 (m), 1507.9 (w), 1458.1 (w), 1438.0 (m),
1404.5 (m), 1356.6 (m), 1335.6 (s), 1253.0 (m), 1218.5 (w), 1165.8 (w),
1120.1 (w), 1010.2 (w), 913.2 (w), 853.1 (w), 810.8 (m), 796.0 (w),
755.5 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.95 (t, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, 12 H, 4
× CH₃), 1.22-1.46 (m, 24 H, 12 × CH₂), 4.26 (s, 4 H, 2 × N-CH₂), 4.74-
4.76 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 4.88-4.90 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.81-5.86 (m, 2 H,
CH₂), 8.59-8.65 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.2, 23.6, 23.8, 25.7, 34.0, 44.7,
45.9, 112.6, 123.1, 123.5, 126.5, 129.2, 131.5, 134.6, 145.0, 164.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 457.1 (19400), 487.8 (52700), 524.4 \text{ nm} (87900)$.

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\max} (I) = 532.8 (1.00), 574.3 (0.52), 624.3 \text{ nm} (0.14)$.

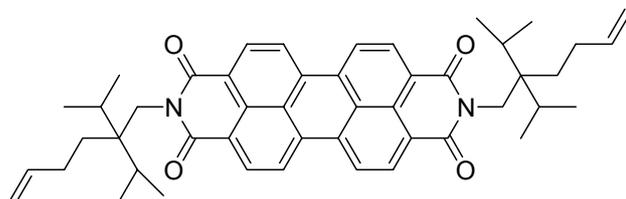
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 487 \text{ nm}, E_{487 \text{ nm}} = 0.0319 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 722 (65) [M^+], 666 (43) [$M^+ - C_4H_9$], 569 (100) [$M^+ - C_{11}H_{21}$], 557 (69) [$M^+ - C_{12}H_{23}$], 500 (23) [$M^+ - C_{12}H_{23} - C_4H_9$], 416 (25) [$M^+ - 2 \times C_{11}H_{21}$], 404 (87) [$M^+ - C_{11}H_{21} - C_{12}H_{23}$], 390 (62) [$M^+ - 2 \times C_{12}H_{23}$].

C₄₈H₅₄N₂O₄ (723.0): Ber. C 79.74, H 7.53, N 3.87;
Gef. C 79.47, H 7.59, N 3.78.

6.7 2,9-Bis-(2,2-diisopropylhex-5-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**23g**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift IV;

100 mg (255 μmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon **22**;

2.0 g Imidazol; 140 mg (765 μmol) 2,2-Diisopropylhex-5-enylamin **5g**;

15 mL Ethanol; 50 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL

Kieselgel (Glassäule 800 \times 42 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1.

Ausbeute: 70 mg (38 %) ziegelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.74

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964.3 (m), 2880.1 (m), 1694.6 (s), 1650.5 (vs), 1591.2 (s), 1577.8 (m), 1507.5 (w), 1434.5 (w), 1404.2 (m), 1379.2 (w), 1358.9 (w), 1334.4 (s), 1248.5 (m), 1214.9 (w), 1162.8 (w), 1128.1 (w), 1100.0 (w), 1039.9 (w), 972.0 (w), 906.2 (w), 851.4 (w), 810.1 (m), 793.5 (w), 750.3 (m), 712.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.98-1.05 (m, 24 H, 8 \times CH_3), 1.20-1.27 (m, 8 H, 4 \times CH_2), 2.16-2.22 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 4.52 (s, 4 H, 2 \times N-CH_2), 4.84-4.86 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin.}}$), 4.91-4.94 (m, 2 H, CH_2), 5.36-5.40 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{olefin.}}$), 8.63-8.71 ppm (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 457.8 (0.22), 488.6 (0.60), 525.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 535.0 (1.00), 578.0 (0.52), 626.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

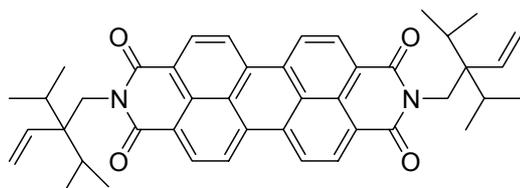
λ_{exc} = 489 nm, $E_{489 \text{ nm}}$ = 0.0240 cm^{-1} , Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%): 722 (82) [M^+], 679 (42) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 570 (36) [$M^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{21}$], 557 (58) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{23}$], 418 (100) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{11}\text{H}_{21}$], 404 (80) [$M^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{21} - \text{C}_{12}\text{H}_{23}$], 391 (51) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{12}\text{H}_{23}$].

HMRS ($\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 722.408;

Gef. m/z : 722.406.

6.8 2,9-Bis-(2,2-diisopropylbut-3-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**23h**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift IV;

176 mg (450 μmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon **22**;

1.5 g Imidazol; 280 mg (1.80 mmol) 2,2-Diisopropylbut-3-enylamin **5h**;

15 mL Ethanol; 50 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 500 mL Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 40:1.

Ausbeute: 13 mg (4 %) schwerlöslicher, ziegelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.80

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3079.2 (w, br.), 2958.1 (m), 2877.2 (m), 1697.5 (s), 1651.3 (vs), 1591.2 (s), 1578.0 (m), 1506.9 (w), 1465.3 (w), 1434.6 (m), 1404.1 (m), 1379.0 (m), 1359.5 (m), 1331.8 (s), 1246.8 (m), 1214.2 (w), 1161.9 (w), 1127.1 (w), 1099.0 (w), 1004.3 (w), 913.1 (w), 850.6 (w), 809.8 (m), 792.9 (w), 751.8 (m), 711.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.95-1.00 (m, 24 H, 8 × CH₃), 2.15-2.20 (m, 4 H, 4 × CH_{aliph.}), 4.48 (s, 4 H, 2 × N-CH₂), 4.96-4.99 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.18-5.20 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.92-5.97 (m, 2 H, CH_{olefin.}), 8.64-8.72 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{perylene.}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E) = 457.8 (0.22), 488.6 (0.60), 525.0 nm (1.00).

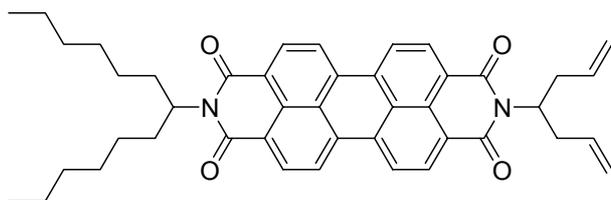
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I) = 534.5 (1.00), 577.0 (0.52), 635.8 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm}}$ = 0.0318 cm⁻¹, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 666 (22) [M^+], 623 (23) [$M^+ - C_3H_7$], 541 (35) [$M^+ - C_9H_{17}$], 529 (35) [$M^+ - C_{10}H_{19}$], 418 (19) [$M^+ - 2 \times C_9H_{17}$], 404 (98) [$M^+ - C_9H_{17} - C_{10}H_{19}$], 391 (100) [$M^+ - 2 \times C_{10}H_{19}$].

6.9 2-(1-Allylbut-3-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (9)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

0.200 g (0.349 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano-[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**, 2.0 g Imidazol, 0.058 g (0.523 mmol) 4-Aminohepta-1,6-dien **8**; 10 mL Ethanol; 60 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL Kieselgel (Glassäule 800 × 42 mm) mit Chloroform.

Ausbeute: 97 mg (42 %) ziegelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.50

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (vs), 2854 (m), 1697 (vs), 1654 (vs), 1593 (m), 1576 (w), 1404 (w), 1334 (s), 1250 (w), 808 (w), 745 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.35 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.88 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.67-2.72 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.02-3.07 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.94 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.08 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.16-5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.37-5.40 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.76-5.83 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.63-8.70 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0 (CH_3), 22.6 (CH_2), 26.9 (CH_2), 29.2 (CH_2), 31.7 (CH_2), 32.4 (CH_2), 36.4 (CH_2), 53.1 (CH), 54.8 (CH), 117.5 (CH_2), 123.0 (CH), 126.5 (C_q), 129.6 (C_q), 131.1 (C_q), 131.9 (C_q), 134.5 (C_q), 134.7 (C_q), 135.1 (CH), 163.6 (C_q), 164.7 ppm (C_q).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 457.8 (0.22), 489.0 (0.60), 525.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 534.3 (1.00), 577.5 (0.52), 623.8 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

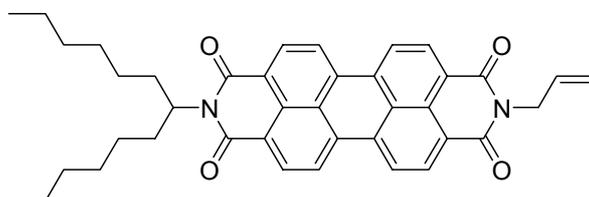
$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488 \text{ nm}} = 0.0284 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 666 (35) [*M*⁺], 625 (22) [*M*⁺ - C₃H₅], 572 (26) [*M*⁺ - C₇H₁₁], 485 (8) [*M*⁺ - C₁₃H₂₇], 443 (7) [*M*⁺ - C₁₃H₂₇ - C₃H₅], 390 (100) [*M*⁺ - C₁₃H₂₇ - C₇H₁₁], 373 (14), 345 (6), 55 (3).

HMRS (C₄₄H₄₆N₂O₄): Ber. *m/z*: 666.346;

Gef. *m/z*: 666.347.

6.10 2-Allyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (29)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

500 mg (0.872 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano [6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 8.0 g Imidazol; 65.0 mg (1.14 mmol) Allylamin; 80 mL Essigsäure; 100 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 30:1.

Ausbeute: 405 mg (76 %) hellroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 30:1) = 0.63

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2954.6 (m), 2926.7 (s), 2856.6 (m), 1770.3 (w), 1698.2 (s), 1659.2 (s), 1595.1 (s), 1578.5 (m), 1506.7 (w), 1482.2 (w), 1456.2 (w), 1436.1 (m), 1404.4 (m), 1376.1 (m), 1345.4 (s), 1251.7 (m), 1216.0 (w), 1193.9 (w), 1174.7 (m), 1156.3 (w), 1125.9 (w), 1106.7 (w), 997.7 (w), 930.5 (w), 852.0 (w), 810.2 (m), 796.2 (w), 786.2 (w), 747.9 (m), 723.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.21 - 1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.88 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.25 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.83 (d, 2 H, $^3J(\text{H,H})$ = 5.9 Hz, N- CH_2), 5.19 (m, 1 H, N-CH), 5.25 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.37 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 6.02 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.55-8.66 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 16.0, 24.6, 28.9, 31.2, 33.7, 34.4, 44.6, 56.8, 120.0, 124.9, 125.1, 128.3, 128.5, 131.5, 133.1, 133.5, 133.9, 136.3, 136.8, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 458 (0.22), 489 (0.60), 526 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 535 (1.00), 579 nm (0.41).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3): 1.00

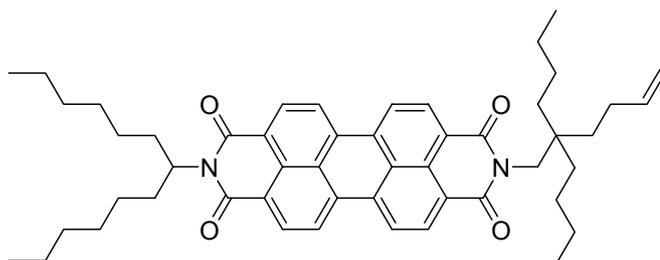
λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm}}$ = 0.0285 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 612 (62) [M^+], 430 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 415 (67) [$430 - \text{CH}_3$], 390 (3) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_3\text{H}_4$].

HMRS ($\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 612.299;

Gef. m/z : 612.300.

6.11 2-(2,2-Dibutylhex-5-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (30)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI; Durchführung unter Argon;

100 mg (0.174 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 80.0 mg (0.348 mmol) 2,2-Dibutyl-hex-5-enylamin **5a**; 2.70 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 10 mL Ethanol; 50 mL 2 M Salzsäure; Reinigung mittels MPLC über feines Kieselgel (Säule 36 × 460 mm) mit Chloroform (Flussrate 25 mL·min⁻¹).

Ausbeute: 869 mg (94%) hellrotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert(Kieselgel, CHCl₃) = 0.39.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436.5 (m, br.), 2955.5 (s), 2928.9 (s), 2858.8 (m), 1698.8 (vs), 1659.5 (vs), 1595.2 (vs), 1578.5 (m), 1506.2 (w), 1456.4 (w), 1436.5 (w), 1405.7 (m), 1337.4 (vs), 1252.5 (m), 1213.4 (w), 1175.3 (w), 1125.2 (w), 1106.8 (w), 995.8 (w), 908.8 (w), 852.2 (w), 810.6 (m), 748.4 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 Mhz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.89 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.38 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.38-1.41 (m, 2 H, CH₂), 1.84-1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 2.10-2.14 (m, 2 H, CH₂), 2.23-2.28 (m, 2 H, β -CH₂), 4.25 (s, 2 H, CH₂), 4.89-4.91 (m, 1 H, CH_{2,olefin}), 4.99-5.02 (m, 1 H, CH_{2,olefin}), 5.16-5.21 (m, 1 H, α -CH), 5.79-5.86 (m, 1 H, CH_{olefin}), 8.61-8.69 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (151 Mhz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 15.4, 15.5, 23.9, 25.1, 27.1, 28.3, 29.5, 30.6, 33.1, 33.7, 36.8, 37.2, 42.0, 46.8, 56.1, 115.2, 124.2, 124.9, 127.9, 130.7, 131.0, 132.5, 133.3, 136.0, 141.1, 165.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 458.2 (0.22), 489.0 (0.60), 525.4 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 532.2 (1.00), 576.5 (0.35) \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute : 1.00

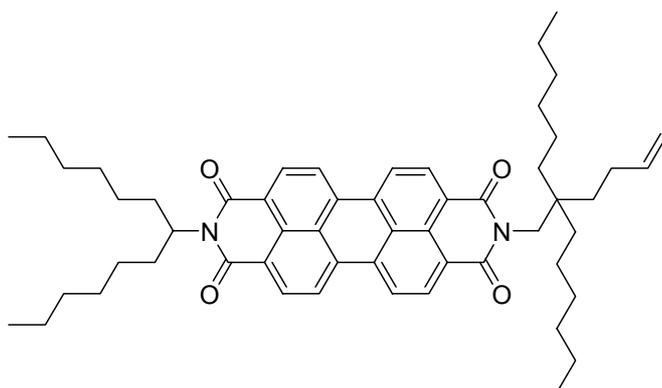
$\lambda_{\text{exc}} = 487 \text{ nm}, E_{487 \text{ nm}} = 0.0440 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS ($\text{DEI}^+/70 \text{ eV}$): m/z (%): 766 (45) [M^+], 586 (30) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{24} - \text{CH}_2$], 404 (100) [$M^+ - \text{C}_{26}\text{H}_{50}$], 390 (49) [$404 - \text{CH}_2$].

HMRS ($\text{C}_{51}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 767.478 [$M^+ + \text{H}$];

Gef. m/z : 767.478.

6.12 2-(2-But-3-enyl-2-hexyloctyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (31)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

107 mg (0.187 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 100 mg (0.373 mmol) 2-But-3-enyl-2-hexyloctylamin **5b**; 2.5 g Imidazol; 10 mL Ethanol; 75 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 750 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform; zweite Chromatographie über 350 mL Kieselgel (600 × 34 mm) mit Dichlormethan.

Ausbeute: 109 mg (76 %) hellroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.55

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2953.8 (m), 2924.8 (s), 2854.4 (m), 1696.1 (s), 1652.1 (vs), 1594.2 (s), 1578.1 (m), 1507.0 (w), 1456.6 (w), 1434.9 (w), 1404.8 (m), 1333.9 (s), 1252.6 (m), 1211.7 (w), 1174.9 (w), 1123.7 (w), 1107.5 (w), 993.0 (w), 904.8 (w), 850.7 (w), 808.0 (m), 745.8 (m), 669.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.87 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.36 (m, 36 H, $18 \times \text{CH}_2$), 1.38-1.41 (m, 2 H, CH_2), 1.84-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.10-2.14 (m, 2 H, $\text{C}_q\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.25 (s, 2 H, $\text{N-CH}_2\text{-C}_q$), 4.89-4.92 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.98-5.02 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.16-5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.79-5.86 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.63-8.69 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 22.7, 23.5, 26.9, 29.2, 30.4, 31.8, 31.9, 32.4, 35.6, 36.2, 40.8, 54.8, 113.8, 123.4, 123.5, 126.5, 129.4, 129.7, 131.5, 134.7, 139.8, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 458.0 (0.22), 489.4 (0.60), 525.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 534.0 (1.00), 576.0 (0.50), 624.8 nm (0.11).

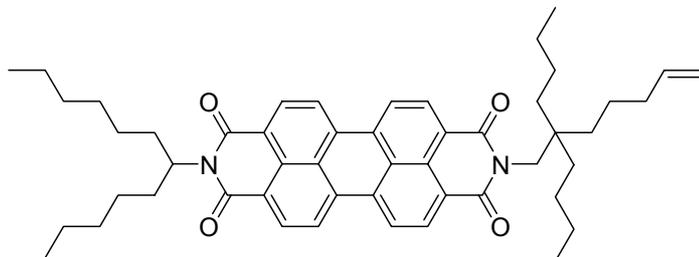
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, $E_{488 \text{ nm}} = 0.0282 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 822 (86) [M^+], 767 (21) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_7$], 586 (35) [$M^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{33}$], 573 (16) [$M^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{35}$], 404 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}$], 391 (27) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_{18}\text{H}_{35}$].

HMRS (C₅₅H₇₁N₂O₄): Ber. m/z: 823.541 [*M*⁺ + H];

Gef. m/z: 823.547.

6.13 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (32)

Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

103 mg (180 μmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano-[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **2**; 53 mg (0.23 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-enylamin **5d**; 2.7 g Imidazol; 10 mL Ethanol; 50 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 500 mL grobes Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform.

Ausbeute: 121 mg (86 %) hellroter, leuchtender Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.37

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2954.0 (m), 2926.7 (m), 2856.9 (m), 1696.5 (s), 1652.7 (vs), 1594.5 (m), 1578.1 (w), 1507.3 (w), 1456.9 (w), 1435.5 (w), 1405.2 (w), 1334.8 (s), 1253.6 (m), 1212.1 (w), 1175.8 (w), 1123.9 (w), 1107.0 (w), 996.8 (w), 906.2 (w), 850.8 (w), 808.3 (m), 746.3 (m), 669.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.89 (t, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.22-1.36 (m, 30 H, 15 × CH₂), 1.41-1.49 (m, 2 H, CH₂), 1.82-1.91 (m, 2 H, CH₂), 1.99-2.04 (m, 2 H, CH₂), 2.20-2.29 (m, 2 H, CH₂), 4.24 (s, 2 H, N-CH₂-C_q), 4.89-5.01 (m, 2 H, CH_{2,olefin}), 5.15-5.23 (m, 1 H, CH), 5.77-5.87 (m, 1 H, CH_{olefin}), 8.63-8.69 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.0, 14.1, 22.6, 23.1, 23.8, 25.7, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 34.8, 35.9, 40.7, 45.6, 54.8, 114.2, 123.0, 123.1, 123.6, 126.6, 129.3, 129.6, 131.5, 134.6, 139.2, 164.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 458.0 (0.22), 488.8 (0.61), 525.4 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 533.5 (1.00), 575.8 (0.52), 623.8 \text{ nm} (0.12)$.

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

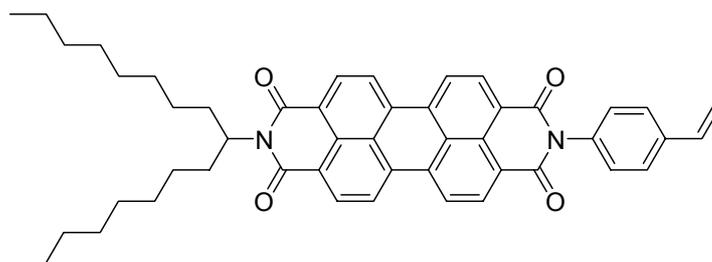
$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}, E_{488 \text{ nm}} = 0.0294 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%): 780 (51) [M^+], 711 (8) [$M^+ - \text{C}_5\text{H}_9$], 586 (28) [$M^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{27}$], 576 (14) [$M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{29}$], 404 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_{14}\text{H}_{27}$], 390 (23) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_{15}\text{H}_{29}$].

HMRS ($\text{C}_{52}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 781.494 [$M^+ + \text{H}$];

Gef. m/z : 781.496.

6.14 2-(1-Octylnonyl)-9-(4-vinylphenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**33**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

494 mg (0.784 mmol) 9-(1-Octylnonyl)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **24**; 121 mg (1.02 mmol) 4-Vinylanilin; 6.0 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 120 mL Essigsäure; 100 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 30:1.

Ausbeute: 362 mg (63 %) hellroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Aluminiumoxid; CHCl_3) = 0.49

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3091.5 (w), 2954.2 (m), 2925.0 (m), 2854.5 (m), 1698.4 (s), 1658.4 (vs), 1594.6 (s), 1578.2 (m), 1510.3 (w), 1483.5 (w), 1465.6 (w), 1433.8 (w), 1404.8 (m), 1343.9 (s), 1301.8 (w), 1254.9 (m), 1197.0 (w), 1176.7 (w), 1137.9 (w), 1124.8 (w), 1112.7 (w), 988.2 (w), 970.0 (w), 908.6 (w), 846.4 (w), 810.5 (m), 798.2 (w), 746.6 (m), 722.1 (w), 617.6 (w), 592.5 (w), 499.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.38 (m, 24 H, $12 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.30 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.82-5.85 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 6.79-6.84 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 7.32-7.33 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.60-7.62 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.61-8.72 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 29.5, 31.8, 32.4, 54.8, 115.1, 123.0, 123.3, 124.2, 126.4, 126.6, 127.2, 128.7, 129.5, 129.8, 131.1, 131.8, 134.3, 135.1, 136.1, 138.3, 163.5, 164.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 459.4 (0.22), 490.2 (0.60), 526.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 535.3 (1.00), 579.0 (0.53), 626.3 nm (0.13).

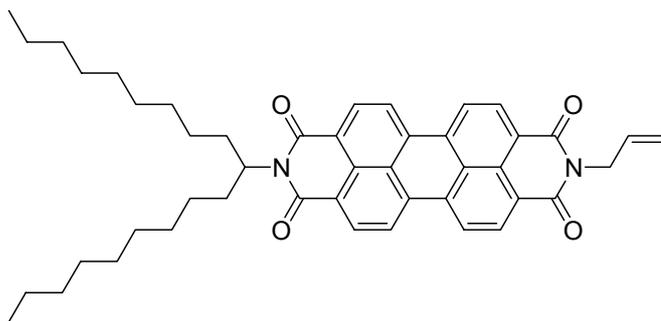
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm}} = 0.0372 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 730 (20) [M^+], 617 (2) [$M^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$], 492 (100) [$M^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{35}$].

HMRS ($\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 731.384 [$M^+ + \text{H}$];
Gef. m/z : 731.382.

6.15 2-Allyl-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (34)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

300 mg (0.456 mmol) 9-(1-Nonyldecyl)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **25**; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 7.0 g Imidazol; 150 mg (2.63 mmol) Allylamin; 100 mL Eisessig; 150 mL verdünnter Salzsäure; Ausfällen unter Eiskühlung; Chromatographie über 500 mL Aluminiumoxid (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/*n*-Pentan 2:1; anschließende Chromatographie über 800 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 80:1.

Ausbeute: 112 mg (35 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.19

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2924.1 (s), 2853.6 (m), 1698.5 (s), 1658.7 (s), 1595.5 (s), 1578.0 (m), 1506.2 (w), 1436.2 (w), 1404.2 (m), 1376.5 (w), 1346.0 (m), 1252.4 (m), 1175.0 (w), 1096.2 (w), 993.6 (w), 937.0 (w), 851.4 (w), 809.9 (m), 795.4 (w), 746.9 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.20-1.27 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.87 (m, 2 H, α -CH₂), 2.25 (m, 2 H, α -CH₂), 4.84 (d, ³*J*(H,H) = 5.8 Hz, 2 H, N-CH₂), 5.18 (m, 1 H, N-CH), 5.25 (d, ³*J*(H,H) = 10.5 Hz, 1 H, CH_{2,olefin}), 5.37 (d, ³*J*(H,H) = 16.3, 1 H, CH_{2,olefin}), 6.02 (m, 1 H, CH_{olefin}), 8.59-8.68 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 459 (0.23), 489 (0.60), 526 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 533 (1.00), 577 nm (0.37).

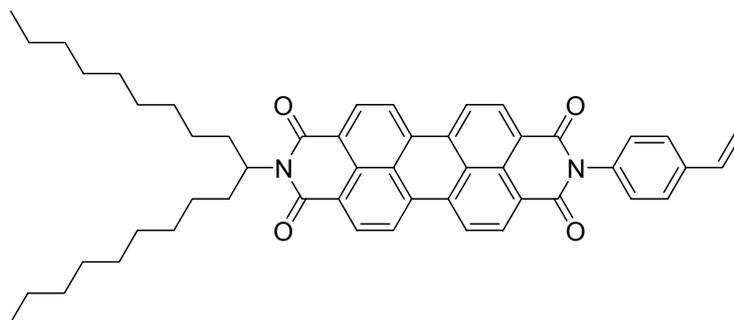
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃): 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 487 \text{ nm}$, $E_{487 \text{ nm}} = 0.0304 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 696 (78) [*M*⁺], 430 (100) [*M*⁺ – C₁₉H₃₈], 415 (46) [430 – CH₃].

HMRS (C₄₆H₅₂N₂O₄): Ber. *m/z*: 696.393;
Gef. *m/z*: 696.394.

6.16 2-(1-Nonyldecyl)-9-(4-vinylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (35)



Variante I:

Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

500 mg (0.760 mmol) 9-(1-Nonyldecyl)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **25**; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 6.0 g Imidazol; 161 mg (1.35 mmol) 4-Aminostyrol; 80 mL Eisessig; 100 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform.

Ausbeute: 281 mg (49 %) dunkelroter Feststoff

Variante II:

Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

400 mg (0.744 mmol) 9-(4-Phenylacrylsäure)-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **40**; 274 mg (0.967 mmol) 1-Nonyldecylamin; 6.0 g Imidazol; 100 mL Essigsäure; 120 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 500 mL grobes Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform.

Ausbeute: < 1 %

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.43

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3092.1 (m), 2954.3 (m), 2924.5 (s), 2854.0 (m), 1698.6 (s), 1658.6 (s), 1594.6 (s), 1578.1 (m), 1510.5 (m), 1483.3 (w), 1465.6 (w), 1433.9 (m), 1404.6 (m), 1344.2 (s), 1302.0 (w), 1255.2 (s), 1197.0 (w), 1177.4 (m), 1137.9 (w), 1125.1 (w), 1113.5 (w), 988.1 (w), 963.5 (w), 921.3 (w), 847.5 (w), 810.5 (m), 798.2 (m), 757.9 (w), 746.6 (m), 722.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.32 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.19 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 5.35 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 10.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.84 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 6.81 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 17.6, 10.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 7.32 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 7.61 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 8.62-8.73 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.4, 32.0, 27.3, 29.6, 29.8, 30.0, 32.2, 32.7, 55.1, 115.5, 123.4, 123.6, 126.7, 127.0, 127.5, 129.0, 129.9, 130.2, 132.2, 134.6, 134.7, 135.5, 136.4, 138.6, 163.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 459 (0.22), 490 (0.60), 527 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 534 (1.00), 578 nm (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃): 1.00

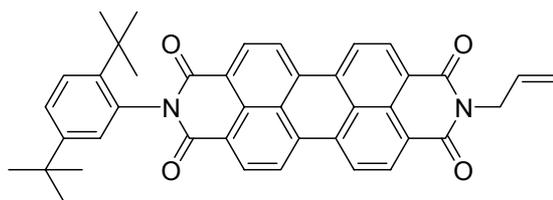
$\lambda_{\text{exc}} = 489 \text{ nm}$, $E_{489 \text{ nm}} = 0.0319 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 758 (27) [*M*⁺], 492 (100) [*M*⁺ - C₁₉H₃₈], 373 (16) [C₂₄H₇NO₄].

HMRS (C₅₁H₅₅N₂O₄): Ber. *m/z*: 759.416 [*M*⁺ + H];

Gef. *m/z*: 759.418.

6.17 2-Allyl-9-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (36)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

120 mg (0.207 mmol) 9-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-2-benzopyrano-[6',5'4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **26**; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 3.0 g Imidazol; 35 mg (0.63 mmol) Allylamin; 40 mL Ethanol; 120 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 500 mL grobes Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 30:1.

Ausbeute: 71 mg (55 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 30:1) = 0.21

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2961.5$ (m), 2924.2 (m), 1701.0 (m), 1663.1 (m), 1594.3 (m), 1578.7 (m), 1507.5 (w), 1435.8 (w), 1402.1 (m), 1359.5 (m), 1252.8 (w), 1177.8 (w), 1125.7 (w), 997.5 (w), 854.3 (w), 826.5 (w), 811.6 (w), 794.1 (w), 750.2 (w), 734.0 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.23 (s, 9 H, *tert*-butyl), 1.27 (s, 9 H, *tert*-butyl), 4.79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 2 H, N- CH_2), 5.19 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.31 (d, $^3J(\text{H,H}) = 17.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.97 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 6.97 (s, 1 H, CH_{aryl}), 7.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1 H, CH_{aryl}), 7.53 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.60-8.71 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 458 (0.22), 490 (0.60), 526 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 534 (1.00), 575 (0.35), 622 nm (0.06).

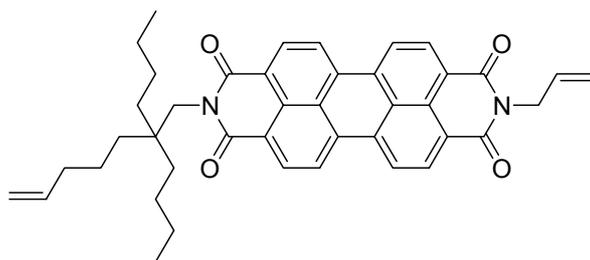
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3): 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, $E_{488 \text{ nm}} = 0.0571 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS ($\text{DEI}^+ / 70$ eV): m/z (%): 618 (3) [M^+], 561 (100) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ (Isobuten)], 545 (7) [$561 - \text{CH}_3$].

HMRS ($\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 618.252;
Gef. m/z : 618.253.

6.18 2-Allyl-9-(2,2-dibutyl-hept-6-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (43)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VI; Durchführung unter Argon;

1.00 g (2.32 mmol) 9-Allyl-2-benzopyrano[6',5'4':10,5,6]anthra [2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon **38**; 5.0 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 672 mg (2.78 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-enylamin **5d**; 15 mL Ethanol; 80 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL Kieselgel (Glassäule 800 × 42 mm) mit Chloroform/Ethanol 50:1; weitere

Chromatographie über 500 mL Aluminiumoxid (Glassäule 780 x 44 mm);
Allgemeine Arbeitsvorschrift XII zur Kristallisation.

Ausbeute: 807 mg (54 %) rote Nadeln

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Aluminiumoxid; CHCl_3) = 0.38

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2928.8$ (s), 2858.9 (m), 1692.8 (s), 1652.1 (vs), 1591.5 (s), 1507.1 (w), 1433.5 (m), 1403.7 (m), 1368.7 w, 1325.2 (s), 1246.0 (m), 1179.7 (w), 1091.5 (w), 1011.2 (w), 925.4 (w), 849.2 (w), 808.6 (m), 792.5 (w), 748.6 (m), 655.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.89$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.25-1.35 (m, 14 H, 7 \times CH_2), 1.42-1.47 (m, 2 H, CH_2), 2.00 (m, 2 H, CH_2), 4.22 (s, 2 H, N- CH_2), 4.84 (d, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, N- CH_2), 4.89-4.90 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.91-4.92 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.96-4.97 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.99-5.00 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.24-5.25 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.26-5.27 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.36-5.37 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.39-5.40 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.78-5.85 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 6.00-6.07 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.55-8.57 (m, 4 H, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 8.61-8.83 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 8.66-8.67 ppm (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{aromat}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.4, 23.3, 24.0, 26.0, 35.1, 36.1, 36.2, 40.9, 42.8, 114.5, 118.2, 123.1, 123.3, 123.4, 123.9, 126.5, 126.7, 129.4, 130.0, 131.6, 131.7, 132.2, 134.5, 135.0, 139.4, 163.3, 164.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 456.8$ (18100), 488.0 (49700), 524.4 nm (82500).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 533.0$ (1.00), 574.5 (0.52), 623.5 nm (0.12).

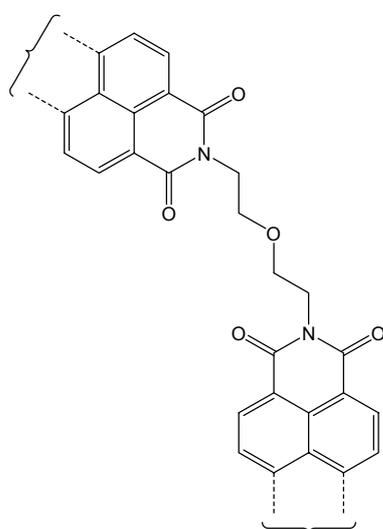
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, $E_{488 \text{ nm}} = 0.0306 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 638 (90) [*M*⁺], 444 (100) [*M*⁺ - C₁₄H₂₇], 429 (35) [*M*⁺ - C₁₄H₂₇ - CH₃], 415 (8) [*M*⁺ - C₁₄H₂₇ - 2 × CH₃].

C₄₂H₄₂N₂O₄ (638.8): Ber. C 78.97, H 6.96, N 4.39;
Gef. C 78.89, H 6.63, N 4.40.

6.19 2-{2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(2-ethoxyethyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}-9-(2,2-dibutylhept-6-enyl)-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (48)



^{XL} 700 mg (1.09 mmol) 2-(2,2-Dibutyl-hept-6-enyl)-9-(2-hydroxyethyl) anthra [2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **42** werden in 450 mL siedendem Dichlormethan gelöst und 7 mL Diisopropylethylamin zugegeben. In die tief-rote Lösung werden 3.0 mL (39 mmol) Methansulfonsäurechlorid getropft und das Gemisch 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen werden dem Gemisch 250 mL Wasser zugefügt und mit 150 mL 2 M Salzsäure extrahiert.

Die organische Phase wird vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt aus wenig Chloroform mit Methanol gefällt, filtriert (D4-Mikrofilternutsche) und getrocknet. Zur Reinigung wird der Produkt über 1000 mL grobes Kieselgel (Glassäule 800 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 30:1 als zweite Fraktion eluiert. Eine zweite Chromatographie (Dimension wie oben) führt mit Chloroform/Ethanol 30:1 neben zwei Reaktionsnebenprodukten zum reinen Produkt.

Ausbeute: 496 mg (72 %) roter, schwerlöslicher Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 30:1) = 0.12

^{XL} Vollständige Struktur siehe Abbildung 26 auf Seite 28

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3519.7$ (w,br.), 3070.6 (w), 2952.7 (m), 2928.8 (m), 2859.8 (m), 1692.9 (s), 1645.4 (vs), 1592.8 (vs), 1576.3 (m), 1506.1 (w), 1482.1 (w), 1457.2 (w), 1437.6 (m), 1402.9 (m), 1355.7 (s), 1248.4 (m), 1199.2 (w), 1169.2 (w), 1125.9 (w), 1059.5 (w), 1024.5 (w), 907.6 (w), 855.8 (w), 808.7 (m), 793.6 (w), 744.0 (m), 667.9 (w), 640.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.89$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.25-1.35 (m, 28 H, 14 CH_2), 1.42-1.48 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.00-2.03 (m, 4 H, $2 \times \text{C}_q\text{-CH}_2$), 4.04 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ Hz, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.24 (s, 4 H, $2 \times \text{N-CH}_2$), 4.51 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.4$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{-OH}$), 4.89-4.91 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.96-4.99 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.78-5.85 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.58-8.70 ppm (m, 16 H, $16 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.2, 23.0, 23.7, 25.7, 34.8, 35.8, 35.9, 40.7, 43.0, 45.6, 61.4, 114.2, 122.7, 122.8, 123.2, 123.5, 125.9, 126.1, 128.9, 129.3, 131.0, 131.4, 133.8, 134.6, 139.2, 164.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 458.6$ (0.23), 489.6 (0.61), 526.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 537.8$ (1.00), 577.8 (0.52), 625.5 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, $E_{488 \text{ nm}} = 0.0274 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit 1.00.

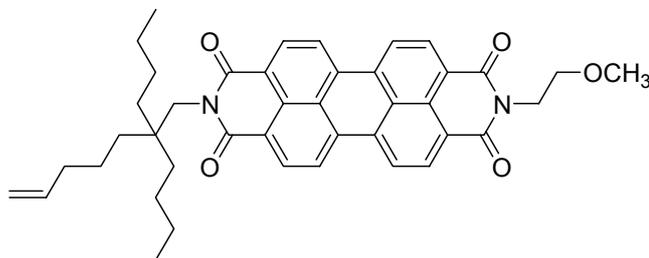
MS: ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 1267 (< 1) [M^+], 642 (100) [$M^+ - \text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4$], 626 (24) [$M^+ - \text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_5$], 448 (64) [$M^+ - \text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{C}_{14}\text{H}_{27}$], 405 (99) [$M^+ - \text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{C}_{15}\text{H}_{29}$].

HMRS ($\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_9$): Ber. m/z : 1266.608;

Gef. m/z : 1266.609.

Nebenprodukt I:

2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(2-methoxyethyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (49)



Ausbeute: 39 mg (5 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1) = 0.12

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3069.3 (w), 2953.6 (m), 2929.3 (m), 2860.5 (m), 1694.9 (s), 1650.8 (vs), 1593.0 (s), 1577.2 (m), 1506.6 (w), 1482.1 (w), 1437.4 (m), 1403.3 (m), 1335.7 (s), 1247.3 (m), 1198.6 (w), 1173.9 (w), 1158.3 (w), 1112.7 (w), 1064.1 (w), 1015.7 (w), 909.7 (w), 852.7 (w), 808.7 (m), 794.0 (w), 744.8 (m), 668.1 (w), 640.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.89 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.26-1.46 (m, 14 H, $7 \times \text{CH}_2$), 2.00-2.03 (m, 2 H, $\text{C}_q\text{-CH}_2$), 3.42 (s, 3 H, OCH_3), 3.78 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$ Hz, 2 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.23 (s, 2 H, N-CH_2), 4.48 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$ Hz, 2 H, MeO-CH_2), 4.89-4.91 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.96-5.00 (m, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.78-5.85 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.4, 24.0, 25.9, 35.1, 36.2, 39.7, 40.9, 45.8, 59.1, 69.8, 114.5, 123.1, 123.3, 131.5, 131.7, 134.5, 134.9, 139.4, 163.7, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 458.4 (0.23), 489.4 (0.61), 525.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 534.8 (1.00), 578.0 (0.54), 626.3 nm (0.13).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488 \text{ nm}} = 0.02590 \text{ cm}^{-1}$; Referenz: **S-13** mit 1.00.

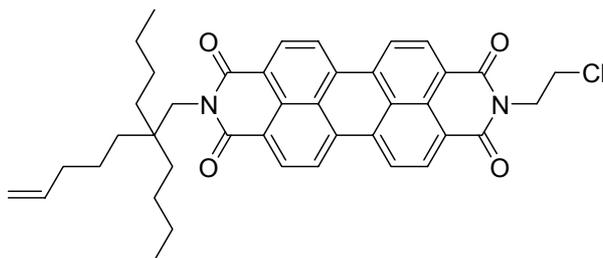
MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 656 (66) [M^+], 587 (21) [$M^+ - C_5H_9$], 462 (39) [$M^+ - C_{14}H_{27}$], 449 (38) [$M^+ - C_{15}H_{29}$], 404 (100) [$M^+ - C_{14}H_{27} - C_3H_7O$], 390 (26) [$M^+ - C_{15}H_{29} - C_3H_7O$].

HMRS ($C_{42}H_{44}N_2O_5$): Ber. m/z : 656.325;

Gef. m/z : 656.326.

Nebenprodukt II:

2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(2-chlorethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']
diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (50)



Ausbeute: 51 mg (8 %) rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel; $CHCl_3/EtOH$ 30:1) = 0.12

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3068.9$ (w), 2952.2 (m), 2932.6 (m), 2868.7 (m), 1695.4 (s), 1658.9 (vs), 1612.7 (w), 1592.7 (s), 1578.3 (m), 1507.4 (w), 1482.0 (w), 1457.9 (w), 1435.8 (m), 1404.1 (m), 1378.3 (m), 1355.8 (m), 1329.2 (s), 1251.9 (m), 1180.0 (w), 1161.3 (w), 1124.0 (w), 1097.4 (w), 1015.1 (m), 964.1 (w), 906.4 (w), 855.5 (m), 807.3 (m), 794.0 (m), 744.4 (m), 668.3 (w), 643.3 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 0.89$ (t, $^3J(H,H) = 7.0$ Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.25-1.35 (m, 14 H, 7 × CH_2), 1.42-1.47 (m, 2 H, CH_2), 2.00-2.03

(m, 2 H, C_q-CH₂), 3.90 (t, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, N-CH₂-CH₂), 4.23 (s, 2 H, N-CH₂), 4.61 (t, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, CH₂-Cl), 4.89-4.92 (m, 1 H, CH_{2,olefin.}), 4.96-5.00 (m, 1 H, CH_{olefin.}), 5.78-5.85 (m, 1 H, CH_{olefin.}), 8.55-8.68 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.4, 23.3, 24.0, 26.0, 35.1, 36.1, 40.7, 40.9, 41.6, 45.9, 114.5, 123.0, 123.1, 123.5, 124.0, 129.4, 131.5, 131.9, 134.3, 135.2, 139.4, 163.5, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E) = 458.8 (0.22), 489.6 (0.60), 526.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I) = 535.0 (1.00), 577.5 (0.53), 624.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

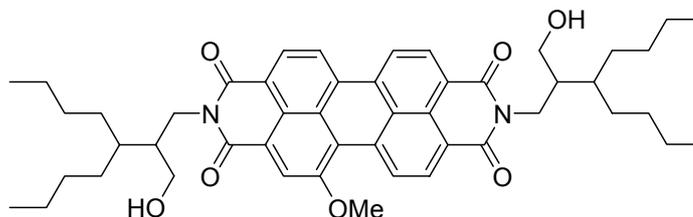
λ_{exc} = 488 nm, E_{nm} = 0.0393 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 660 (62) [M⁺], 626 (71) [M⁺ - Cl], 466 (95) [M⁺ - C₁₄H₂₇], 432 (100) [M⁺ - C₁₄H₂₇ - Cl], 404 (54) [M⁺ - C₁₄H₂₇ - C₂H₄Cl], 390 (15) [M⁺ - C₁₅H₂₉ - C₂H₄Cl].

HMRS (C₄₁H₄₁ClN₂O₄): Ber. m/z: 660.276;
Gef. m/z: 660.277.

7 Synthese von kernsubstituierten Perylenfarbstoffen

7.1 2,9-Bis-(3-butyl-2-hydroxymethylheptyl)-5-methoxyanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diischinolin-1,3,8,10-tetraon (52c)



Ausbeute: 100 mg (24 %) rot-violettes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3 /Ethanol 20:1) = 0.31

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3468.0$ (w, br.), 2956.5 (s), 2924.6 (vs), 2854.6 (s), 1737.8 (m), 1693.1 (m), 1649.9 (m), 1593.6 (m), 1462.8 (m), 1404.2 (w), 1378.0 (w), 1335.0 (w), 1268.1 (w), 1120.0 (w), 1072.0 (w), 808.0 (w), 746.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.84$ -0.88 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.25-1.69 (m, 28 H, 12 \times CH_2 + 4 \times CH), 2.04 (s, 2 H, CH_2), 2.95 (s br., 2 H, 2 OH), 3.57 (m, 2 H, N- CH_2), 3.73 (m, 2 H, N- CH_2), 4.13-4.40 (m, 7 H, 2 \times OCH_2R + ROCH_3), 8.13-8.48 (m, 6 H, 6 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.17-9.28 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.2$, 23.0, 23.2, 29.7, 30.5, 30.7, 38.7, 40.7, 40.9, 42.0, 56.8 (ROCH_3), 61.8, 117.3, 121.2, 121.6, 122.2, 122.3, 123.2, 123.4, 123.7, 126.2, 128.5, 128.7, 130.3, 131.8, 134.0, 158.0, 163.6, 164.0, 164.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E) = 391 (0.10), 411 (0.09), 489 sh. (0.27), 520 (0.66), 558 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 575 (1.00), 620 nm (0.61).

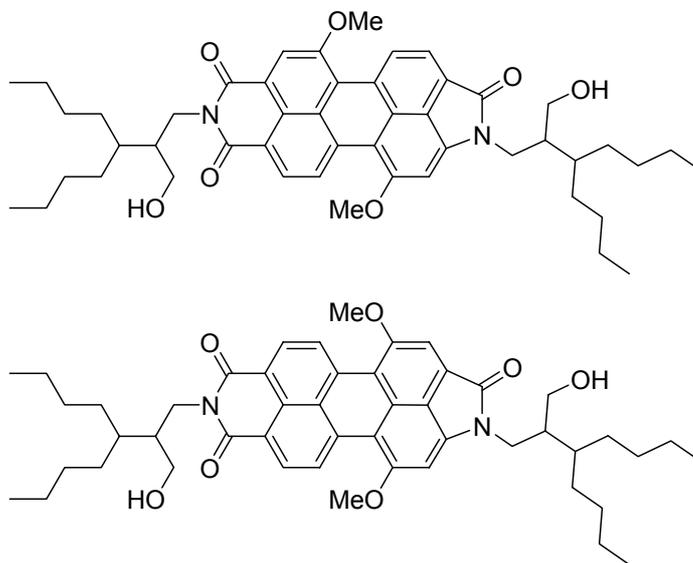
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3): 0.86

$\lambda_{\text{exc}} = 483$ nm, $E_{483 \text{ nm}} = 0.0138 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS (DEI $^+$ /70 eV): m/z (%): 788 (100) [M^+], 770 (17) [$M^+ - \text{OH}$], 760 (14) [$M^+ - \text{CO}$], 758 (13) [$M^+ - \text{OCH}_3$], 727 (10) [$M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{-OH}$], 605 (79) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$], 587 (16) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} - \text{OH}$], 575 (8) [$M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} - \text{OCH}_3$], 420 (56) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$], 390 (9) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} - \text{OCH}_3$].

HMRS ($\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_7$): Ber. m/z : 788.4401;
Gef. m/z : 788.4452.

7.2 1,8-Bis-(3-butyl-2-hydroxymethylheptyl)-4,11-dimethoxy-1*H*-indolo[5',4',3':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-2,7,9(8*H*)-trion (54) und 1,8-Bis-(3-butyl-2-hydroxymethylheptyl)-5,11-dimethoxy-1*H*-indolo[5',4',3':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-2,7,9(8*H*)-trion (55)



Ausbeute: 30 mg (7 %) blau-violettes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/Ethanol 20:1) = 0.21

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435.9 (vs, br.), 2955.6 (s), 2924.8 (vs), 2855.1 (m), 1685.7 (m), 1637.1 (m), 1583.7 (m), 1501.3 (w), 1463.5 (m), 1390.5 (m), 1344.1 (w), 1240.0 (w), 1166.5 (w), 1068.0 (w), 802.5 (w), 740.6 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.80-0.90 (m, 12 H, 4 × CH₃), 1.19-1.64 (m, 28 H, 4 × CH + 12 × CH₂), 1.88-2.02 (m, 2 H, CH₂), 3.42-3.68 (m, 4 H, 2 × CH₂), 3.83-4.39 (m, 7 H, 2 × CH₂ + OCH₃), 6.87-6.92 (m, 1 H, CH_{Perylen}), 8.26-8.63 (m, 5 H, CH_{Perylen}), 8.96-9.06 ppm (m, 1 H, CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.1, 23.1, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.0, 30.1, 30.2, 30.6, 30.7, 38.3, 38.7, 40.0, 42.1, 42.5, 56.0 (OCH₃), 56.8 (OCH₃), 61.2 ppm.

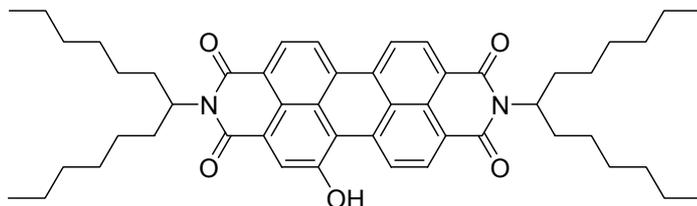
UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 373 nm (0.28), 389 (0.40), 408 (0.52), 574 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): Keine Intensität messbar.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 760 (100) [*M*⁺], 730 (7) [*M*⁺ – OCH₃], 577 (48) [*M*⁺ – C₁₂H₂₅O], 435 (3) [*M*⁺ – OCH₃ – C₉H₁₉ – C₁₂H₂₅NO], 419 (9) [*M*⁺ – C₁₂H₂₅O – OCH₃ – C₉H₁₉], 391 (15) [*M*⁺ – C₁₂H₂₅O – OCH₃ – C₉H₁₉ – CO], 346 (3) [*M*⁺ – C₁₂H₂₅O – OCH₃ – C₉H₁₉ – C₃H₇NO].

HMRS(C₄₉H₆₂N₂O₇): Ber. *m/z*: 790.4557;
Gef. *m/z*: 790.4650.

7.3 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)-5-hydroxyanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (56)



Variante I:

200 mg (0.265 mmol) 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon, 115 mg (2.12 mmol) Natriummethoxylat und 114 mg (500 μmol) Dichlorodicyano-1,4-benzochinon werden in 50 mL DMPU suspendiert und 3 h bei 155 °C heftig gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 100 mL 2 M Salzsäure abgebrochen und die organische Phase mit 150 mL Chloroform verdünnt. Das Reaktionsgemisch wird mit 120 mL 2 M Salzsäure, zweimal mit jeweils 120 mL gesättigter Kochsalzlösung, einmal mit 120 mL gesättigter Natriumbicarbonatlösung und mit 120 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Restliches DMPU wird durch erneute Extraktion mit zweimal jeweils 200 mL Ether/2 M Salzsäure entfernt, das Rohprodukt vom Ether befreit und chromatographiert.

Variante II:

108 mg (142 μmol) 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon werden zusammen mit 34 mg

(0.63 mmol) Natriummethoxylat in 50 mL DMSO aufgeschlemmt und 6.5 h auf 165 °C unter Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen werden dem Gemisch 100 mL gesättigte Kochsalzlösung zugegeben und mit 300 mL Ether extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit 250 mL Kochsalzlösung ausgeschüttelt, anschließend über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel unter reduziertem Druck befreit. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mittels MPLC über feines Kieselgel (Säule 36 × 460 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1 (Flussrate 40 mL·min⁻¹) eluiert. Das reine Produkt erhält man durch anschließende Chromatographie über 800 mL feines Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 40:1.

Ausbeute: 36 mg (33 %) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/Ethanol 80:1) = 0.10

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3251.9 (w, br.), 2953.3 (m), 2923.1 (vs), 2854.5 (s), 1692.3 (s), 1655.2 (m), 1634.2 (m), 1589.2 (vs), 1576.6 (s), 1511.0 (w), 1440.2 (w), 1418.1 (m), 1339.1 (s), 1320.3 (m), 1307.7 (m), 1263.2 (w), 1175.4 (w), 1120.6 (w), 975.6 (w), 938.0 (w), 862.7 (w), 845.1 (w), 808.1 (m), 748.0 (w), 723.3 (w), 612.2 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.81 (t, ³ J (H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.21-1.34 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.81-1.88 (m, 2 H, β -CH₂), 2.21-2.27 (m, 2 H, β -CH₂), 5.15-5.22 (m, 1 H, α -CH), 8.45-8.70 (m, 7 H, 7 × CH_{Perylen}), 9.63 ppm (m, 1 H, CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 29.9, 32.0, 32.6 55.1 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (E) = 517.5 (31000), 552.6 nm (42600).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 578.0 (1.00), 619.5 nm (0.47, sh.).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

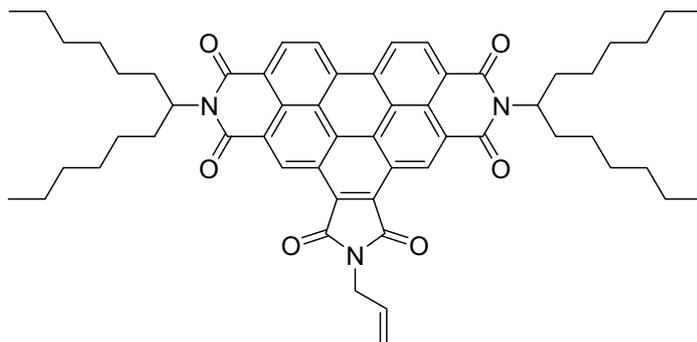
$\lambda_{\text{exc}} = 495 \text{ nm}$, $E_{495 \text{ nm}} = 0.0832 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

HMRS (C₅₀H₆₂N₂O₅): Ber. m/z: 770.4659;

Gef. m/z: 770.4630.

8 Synthese von *N'*-Substituierten Benzoperylenfarbstoffen

8.1 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(allyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (**61**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII;

300 mg (0.353 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi] perylen - 2,3,8,9,11,12 - hexacarbonsäure - 2,3:8,9 - bis(di-carboximid)-11,12-anhydrid **58**; 353 mg (6.19 mmol) Allyl-amin; 364 mg (1.76 mmol) DCC; 20 mL Chloroform; 5 Tropfen TFA; Reinigung mittels MPLC über feines Kieselgel (Säule 36 × 460 mm) mit Chloroform (Flussrate 20 mL·min⁻¹).

Ausbeute: 70 mg (22 %) oranges Pulver

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.50

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2952.2$ (m), 2923.5 (s), 2855.3 (s), 1767.1 (w), 1706.4 (s), 1662.4 (vs), 1624.7 (w), 1594.4 (w), 1523.9 (w), 1456.2 (w), 1433.0 (w), 1413.5 (w), 1394.2 (w), 1379.9 (w), 1363.0 (m), 1313.7 (s), 1272.3 (w), 1238.4

D. Experimenteller Teil

(m), 1202.0 (w), 1173.8 (w), 1101.6 (w), 988.2 (w), 943.5 (w), 846.2 (w), 810.1 (m), 764.3 (m), 745.6 (w), 724.3 w, 657.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.44 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.94-2.00 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.30-2.40 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 4.59 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 2 H, N- CH_2), 5.27-5.34 (m, 3 H, $2 \times \alpha\text{-CH} + \text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 17.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 6.04-6.11 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 9.11-9.19 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.35-9.36 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.39 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 13.0, 21.6, 26.0, 28.2, 30.8, 31.4, 39.6, 54.3, 117.6, 122.4, 123.8, 126.5, 126.6, 126.8, 130.4, 132.2, 166.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 374.0 (0.62), 410.2 (0.24), 435.4 (0.64), 465.6 \text{ nm} (1.00)$.

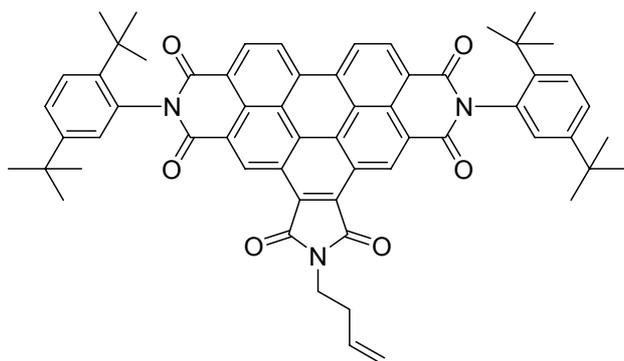
Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 477.5 (1.00), 508.0 \text{ nm} (0.55)$.

Fluoreszenzquantenausbeute: 0.49

$\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$, $E_{435 \text{ nm}} = 0.0293 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester mit 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 887 (86) [M^+], 706 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 524 (93) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{27} - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 83 (13), 55 (18), 41 (14).

8.2 *N,N'*-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-*N'*-(but-3-enyl)benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (62)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII;

300 mg (0.348 mmol) *N,N'*-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-benzo [ghi]-perylen-2,3,8,9,11,12-hexa-carbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid **60**; 257 mg (2.39 mmol) 3-Butenylamin Hydrochlorid; 367 mg (1.74 mmol) DCC; 15 mL Chloroform; 2 Tropfen Trifluoressigsäure; Chromatographie über 500 mL Aluminiumoxid (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethylacetat 30:1; Ausfällen des Produktes mit Acetonitril aus wenig Chloroform.

Ausbeute: 162 mg (51 %) oranges Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.27

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3074.4 (w), 2959.6 (s), 2904.2 (m), 2870.0 (m), 1768.8 (w), 1718.7 (s), 1674.5 (vs), 1627.1 (w), 1595.5 (w), 1402.4 (m), 1398.6 (m), 1364.2 (m), 1327.3 (m), 1240.6 (w), 1201.3 (w), 1170.2 (w), 996.1 (w), 824.0 (w), 810.2 (w), 764.4 (w), 746.3 (w), 726 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.25-1.55 (m, 36 H, 12 × CH₃), 2.64-2.69 (m, 2 H, CH₂), 4.08-4.10 (m, 2 H, N-CH₂), 5.07-5.09 (m, 1 H, CH_{2,olefin.}), 5.14-5.17 (m, 1 H, CH_{2,olefin.}), 5.90-5.98 (m, 1 H, CH_{olefin.}), 7.17 (s, 2 H, CH_{aryl.}), 7.55-7.57 (m, 2 H, CH_{aryl.}), 7.68-7.70 (m, 2 H, CH_{aryl.}), 9.27-9.33 (m, 2 H, CH_{Perylen.}), 9.47-9.57 (m, 2 H, CH_{Perylen.}), 10.56 ppm (s, 2 H, CH_{Perylen.}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 273 (0.45), 370 (0.55), 410 (0.24), 436 (0.63), 467 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 475 (1.00), 510 (0.50), 534 nm (0.36).

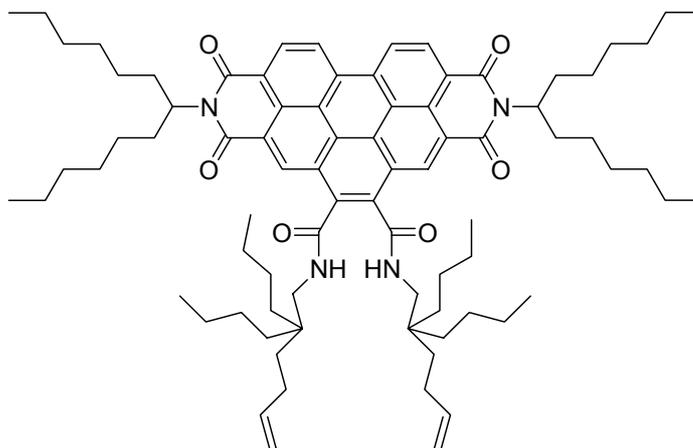
Fluoreszenzquantenausbeute: 0.48

$\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$, $E_{435 \text{ nm}} = 0.0337 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester mit 1.00.

MS (DEI+/70 eV): m/z (%): 884 (93) [*M*⁺ - C₂H₅], 856 (100) [*M*⁺ - C₄H₈], 802 (27) [*M*⁺ - C₄H₈ - C₄H₇], 758 (13) [*M*⁺ - C₃H₅ - C₄H₉ - C₄H₉], 41 (26) [C₃H₅].

HMRS (C₆₀H₅₆N₃O₆): Ber. m/z: 914.416 [*M*⁺ + H];
Gef. m/z: 914.418.

8.3 *N,N'*-(2,2-Dibutylhex-5-enyl)-{2,9-bis(1-hexylheptyl)-1,2,3,8,9,10-hexahydro-1,3,8,10-tetraoxo-pyreno[2,1,10-*def*;7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-5,6-di(carbonsäureamid)} (63)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII;

200 mg (0.236 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]-perylene - 2,3,8,9,11,12 - hexacarbonsäure - 2,3:8,9-bis(di-carboximid)-11,12-anhydrid **58**; 349 mg (1.65 mmol) 2,2-Dibutylhex-5-enylamin **5a**; 244 mg (1.18 mmol) DCC; 20 mL Chloroform; 5 Tropfen Trifluoressigsäure; Reinigung mittels MPLC über feines Kieselgel (Säule 36 × 460 mm) mit

Chloroform (Flussrate 20 mL·min⁻¹); zweite Chromatographie über 500 mL feines Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Toluol.

Ausbeute: 47 mg (15 %) oranger wachsartiger Feststoff

Schmelzpunkt: 95 °C

R_f-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.32

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2954.6 (s), 2919.1 (vs), 2850.3 (s), 1701.6 (m), 1660.5 (s), 1596.5 (w), 1537.6 (w), 1461.6 (m), 1413.6 (w), 1367.4 (w), 1317.8 (m), 1254.5 (w), 1224.4 (w), 1170.0 (w), 906.2 (w), 846.2 (w), 811.5 (w), 748.6 (w), 727.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.80 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 0.93 (t, ³*J*(H,H) = 0.93 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.18-1.38 (m, 56 H, 28 × CH₂), 1.42-1.45 (m, 4 H, 2 × CH₂), 1.86-1.92 (m, 4 H, 2 × CH₂), 2.08-2.12 (m, 4 H, 2 × CH₂), 2.28-2.34 (m, 4 H, 2 × CH₂), 3.59 (s br., 4 H, 2 × N-CH₂), 4.93-4.95 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.05-5.09 (m, 2 H, CH_{2,olefin.}), 5.23-5.30 (m, 2 H, 2 × α -CH), 5.85-5.92 (m, 2 H, 2 × CH_{olefin.}), 6.38-6.39 (m, 2 H, 2 × CONH), 9.10-9.15 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 9.37-9.39 (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}), 9.51-9.55 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.2, 14.4, 22.8, 23.7, 27.1, 27.9, 29.4, 32.0, 34.6, 35.1, 38.6, 46.3, 55.2, 114.7, 123.8, 125.6, 127.0, 127.6, 133.6, 134.2, 139.2, 167.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*) = 295.8 (0.50), 328.8 (0.36), 412.4 (0.24), 437.8 (0.62), 467.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 475.0 (1.00), 509.0 (0.48), 550.0 nm (0.12).

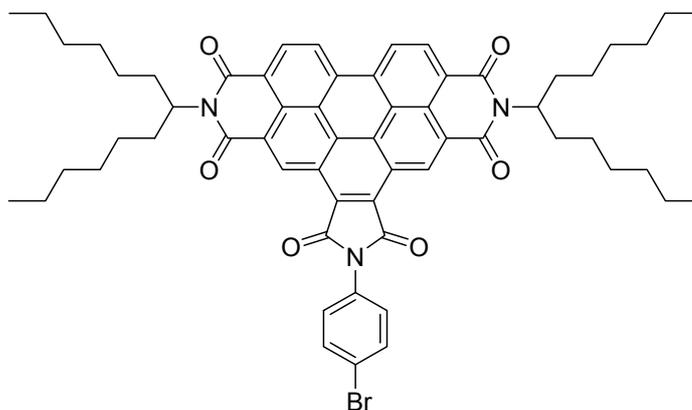
Fluoreszenzquantenausbeute: 0.70

$\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$, $E_{437 \text{ nm}} = 0.0104 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester mit 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 1252 (1) [M^+], 1042 (100) [$M^+ - C_{14}H_{28}N$], 861 (45) [$M^+ - C_{13}H_{24}$], 679 (35) [$M^+ - C_{26}H_{50}$], 484 (22) [$M^+ - C_{40}H_{77}$].

HMRS ($C_{82}H_{116}N_4O_6$): Ber. m/z : 1252.890 [M^-];
Gef. m/z : 1252.907.

8.4 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-bromphenyl)benzoperlylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (64)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII;

500 mg (0.589 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perlylen-2,3:8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid **58**; 507 mg (2.95 mmol) 4-Bromanilin, 609 mg (2.95 mmol) DCC, 15 mL $CHCl_3$, 5 Tropfen TFA; Chromatographie über 800 mL feines Kieselgel mit Toluol als zweite Fraktion.

Ausbeute: 293 mg (50 %) oranges Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.55

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953.3$ (s), 2923.7 (vs), 2854.9 (s), 1772.6 (w), 1707.2 (vs), 1661.8 (vs), 1625.0 (w), 1594.5 (m), 1522.2 (w), 1491.5 (m), 1456.1 (w), 1413.6

(w), 1363.5 (s), 1315.4 (vs), 1275.1 (w), 1241,4 (w), 1202.4 (w), 1176.5 (w), 1156.9 (w), 1120.6 (w), 1091.6 (w), 1073.7 (w), 1011.7 (w), 960.1 (w), 943.4 (w), 879.0 (w), 846.7 (w), 810.2 (m), 774.4 (w), 763.1 (w), 747.0 (w), 723.9 (w), 658.3 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.24–1.46 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.94–2.02 (m, 2 H, β-CH₂), 2.30–2.39 (m, 2 H, β-CH₂), 5.25–5.33 (m, 2 H, 2 × α-CH₂), 7.64–7.67 (m, 2 H, CH_{aryl}), 7.76–7.79 (m, 2 H, CH_{aryl}), 9.11 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{Perylen}), 9.20 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{Perylen}), 10.31 ppm (s, 2 H, CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.3, 2.8, 27.3, 29.5, 32.0, 32.6, 55.6, 123.1, 123.9, 124.7, 127.0, 127.6, 131.4, 132.9, 167.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 379.9 (37800), 409.7 (17000), 436.4 (36900), 466.2 nm (55600).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I) = 480.3 (1.00), 512.3 nm (0.61).

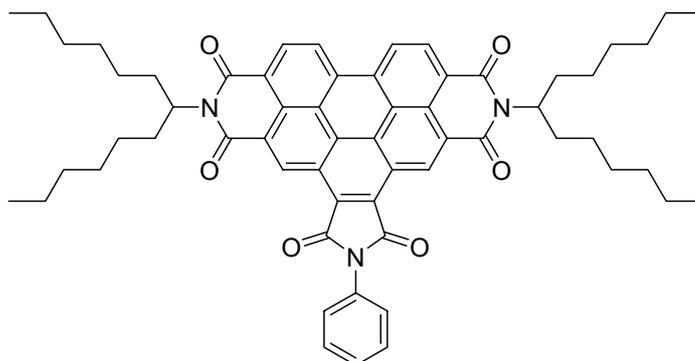
Fluoreszenzquantenausbeute: 0.06

λ_{exc} = 435 nm, E_{435 nm} = 0.0245 cm⁻¹, Referenz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester mit 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 1003 (13) [M⁺], 822 (72) [M⁺ - C₁₃H₂₆], 639 (100) [M⁺ - 2 × C₁₃H₂₆], 559 (18) [M⁺ - 2 × C₁₃H₂₆ - Br].

C₆₀H₆₄BrN₃O₆ (1003.1): Ber. C 71.84, H 6.43, N 4.19, Br 7.97;
Gef. C 72.09, H 6.40, N 4.10, Br 8.52.

8.5 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-phenylbenzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (65)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII;

100 mg (0.118 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]-perylene - 2,3,8,9,11,12 - hexacarbonyl - 2,3:8,9 - bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid **58**, 54.8 mg (0.589 mmol) Anilin, 121 mg (0.589 mmol) DCC, 5 mL CHCl₃, 1 Tropfen TFA; Chromatographie über 800 mL feines Kieselgel mit Toluol als zweite Fraktion.

Ausbeute: 52 mg (48 %) oranges Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_F-Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.53

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923.6 (vs), 2855.0 (s), 1771.6 (w), 1711.2 (s), 1662.2 (vs), 1625.0 (w), 1594.9 (m), 1521.8 (w), 1500.4 (m), 1456.4 (w), 1412.3 (m), 1363.7 (m), 1315.3 (s), 1274.3 (m), 1240.9 (m), 1156.0 (w), 1117.1 (m), 944.2 (w), 846.3 (w), 810.2 (w), 764.0 (w), 747.4 (w), 686.8 (w), 658.2 (w), 626.1 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 50 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.22-1.45, (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.93-2.02 (m, 2 H, β-CH₂), 2.30-2.39 (m, 2 H, β-CH₂), 5.25-5.33 (m, 2 H, 2 × α-CH₂), 7.50-7.53 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.62-7.66 (m, 2 H, CH_{aryl}), 7.71-7.74 (m, 2 H, CH_{aryl}), 9.12 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{perylene}), 9.25 (d, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 10.39 ppm (s, 2 H, CH_{perylene}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.2, 22.8, 27.3, 29.5, 32.0, 32.6, 55.5, 123.4, 124.1, 125.0, 127.0, 127.2, 127.8, 128.0, 128.6, 129.5, 131.6, 133.2, 167.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 378.7 (35100), 410.2 (14700), 436.1 (35900), 465.4 \text{ nm} (54800)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 478.0 (1.00), 511.5 \text{ nm} (0.65)$.

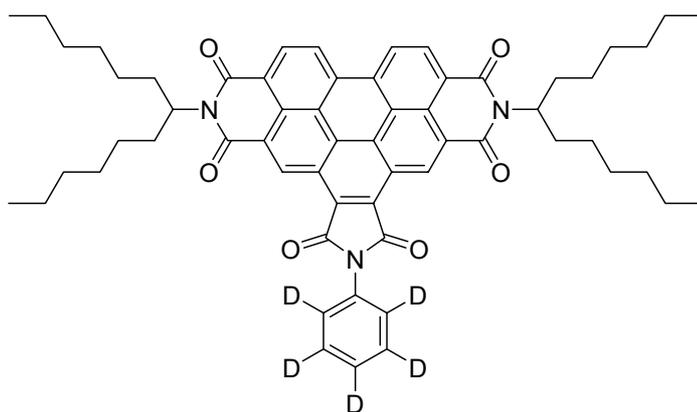
Fluoreszenzquantenausbeute: 0.16

$\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$, $E_{435 \text{ nm}} = 0.0245 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester mit 1.00.

MS ($\text{DEI}^+ / 70 \text{ eV}$) m/z (%): 924 (36) [M^+], 839 (5) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 742 (83) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 657 (5) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 559 (100) [$M^+ - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

$\text{C}_{60}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_6$ (924.1): Ber: C 77.98, H 7.09, N 4.55;
Gef. C 78.08, H 7.11, N 4.47.

8.6 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-phenyl- d_5 -benzoperylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris-(dicarboximid) (66)



Allgemeine Arbeitsvorschrift VIII;

500 mg (0.589 mmol) *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo [ghi] perylen - 2,3,8,9,11,12 - hexacarbonsäure - 2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid **58**; 290 mg (2.95 mmol) Anilin-2,3,4,5,6- d_5 , 609 mg

(2.95 mmol) DCC, 15 mL CHCl₃, 5 Tropfen TFA; Chromatographie über 1000 mL feines Kieselgel mit Toluol als zweite Fraktion.

Ausbeute: 239 mg (44 %) oranges Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f-Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.66

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.6 (m), 2923.7 (vs), 2855.1 (s), 2277.5 (w), 1772.1 (w), 1709.3 (s), 1662.0 (vs), 1625.6 (w), 1594.7 (m), 1521.6 (w), 1456.1 (w), 1408.5 (s), 1363.1 (m), 1345.0 (s), 1315.3 (s), 1272.2 (w), 1239.2 (w), 1201.9 (w), 1175.0 (w), 1116.0 (w), 1031.6(w), 944.3 (w), 878.9 (w), 846.3 (w), 810.3 (m), 764.4 (m), 746.5 (w), 724.3 (w), 658.4 (w), 616.0 cm⁻¹ (w) .

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.25-1.46 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.94-2.03 (m, 2 H, β-CH₂), 2.30-2.40 (m, 2 H, β-CH₂), 5.25-5.32 (m, 2 H, 2 × α-CH₂), 9.06 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, CH_{perylene}), 9.12 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, CH_{perylene}), 10.27 ppm (s, 2 H, CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.3, 22.8, 27.3, 29.5, 32.0, 32.6, 55.6, 123.1, 123.9, 124.7, 127.0, 127.6, 131.4, 132.9, 167.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 378.6 (38600), 410.4 (16300), 435.7 (39200), 465.6 nm (60300).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 477.3 (1.00), 510.0 nm (0.71).

Fluoreszenzquantenausbeute: 0.09

$\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$, $E_{435 \text{ nm}} = 0.0245 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester mit 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 929 (34) [*M*⁺], 843 (4) [*M*⁺ – C₆H₁₃], 747 (75) [*M*⁺ – C₁₃H₂₆], 662 (3) [*M*⁺ – C₁₃H₂₆ – C₆H₁₃], 565 (100) [*M*⁺ – 2 × C₁₃H₂₆].

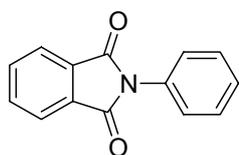
C₆₀H₆₁D₅N₃O₆ (929.2): Ber. C 77.55, H/D 7.59, N 4.52;

Korrigiert nach H: H 7.06

Gef. C 77.72, H 7.05, N 4.44.

9 Synthese von niedermolekularen, fünfgliedrigen Ringstrukturen

9.1 Analytische Daten von 2-Phenylisoindol-1,3-dion (67)



Schmelzpunkt: 203.0 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3470.1 (m), 3076.8 (w), 1771.7 (w), 1760.3 (w), 1733.8 (m), 1703.3 (vs), 1613.5 (w), 1592.9 (m), 1493.3 (m), 1464.3 (w), 1452.4 (w), 1421.7 (w), 1382.0 (m), 1284.0 (w), 1217.4 (w), 1174.3 (w), 1115.3 (m), 1078.4 (w), 1067.7 (w), 1023.9 (w), 915.5 (w), 879.5 (w), 846.1 (w), 795.6 (w), 715.5 (w), 701.6 (w), 690.0 (w), 624.3 cm⁻¹(w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 7.39-7.44 (m, 3 H, 3 × CH_{phenyl}), 7.49-7.52 (m, 2 H, 2 × CH_{phenyl}), 7.78-7.79 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.95-7.96 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 121.4, 124.2, 125.8, 126.7, 129.3, 129.4, 132.0, 164.9 ppm.

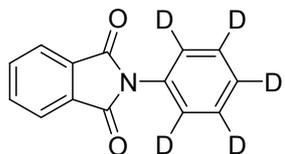
UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 294.3 nm (1600).

Fluoreszenz (CHCl₃): Keine Intensität messbar

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 223 (100) [*M*⁺], 179 (43), 104 (7), 76 (11).

| | | | | |
|--------------------------|------|----------|---------|---------|
| $C_{14}H_9NO_2$ (228.3): | Ber. | C 75.33, | H 4.06, | N 6.27; |
| | Gef. | C 75.29, | H 4.01, | N 6.29. |

9.2 2-Phenyl-*d*₅-isoindol-1,3-dion (68)



504 mg (3.40 mmol) Isobenzofuran-1,3-dion werden mit 684 mg (6.97 mmol) Anilin-2,3,4,5,6-*d*₅ in 20 mL DMF aufgeschlemmt und 4 h unter Rückfluss bei 170 °C gerührt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur werden dem Reaktionsgemisch 60 mL 2 M Salzsäure zugesetzt und der entstandene Niederschlag über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert. Das reine Produkt wird durch Kristallisation aus 150 mL siedendem Ethanol erhalten.

Ausbeute: 396 mg (51 %) farblose Nadeln

Schmelzpunkt: 202.8 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2271.7$ (w), 1784.0 (w), 1762.3 (w), 1734.2 (w), 1700.0 (vs), 1676.2 (s), 1560.0 (w), 1466.9 (w), 1410.1 (m), 1350.2 (w), 1324.3 (w), 1284.5 (w), 1199.3 (w), 1170.0 (w), 1106.1 (m), 1090.4 (m), 1076.0 (m), 1030.8 (m), 880.6 (m), 846.1 (w), 791.7 (w), 768.2 (w), 713.6 (m), 632.4 (w), 614.0 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 7.78$ -7.80 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.95-7.96 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 124.0$, 132.0, 134.6, 167.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 293.6 nm (1700).

Fluoreszenz (CHCl₃): Keine Intensität messbar

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 228 (100) [*M*⁺], 184 (49), 104 (12), 76 (18).

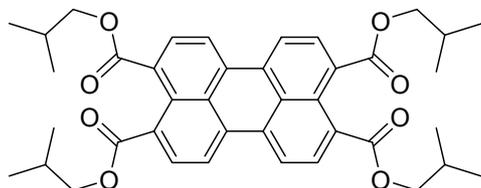
C₁₄H₄D₅NO₂ (228.3): Ber. C 73.67, H/D 6.14, N 6.14;

Korrigiert nach H: H 3.98

Gef. C 73.60, H 3.92, N 6.13.

10 Synthese von Coronen-Derivaten

10.1 Darstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetraisobutylester (69)



10.0 g (25.5 mmol) Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon **22** werden zusammen mit 50.0 g (365 mmol) 1-Brom-2-methylpropan, 32.5 g (438 mmol) Isobutanol, 37.5 g (246 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en in 400 mL Acetonitril suspendiert und 18 h bei 125 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen werden dem Gemisch 400 mL Methanol zugefügt, der entstehende Niederschlag über Nacht gealtert und über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt über 2000 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 × 75 mm) mit Dichlormethan als zweite Fraktion eluiert. Das analysenreine Produkt erhält man durch Kristallisation aus siedendem 1-Butanol.

Ausbeute: 9.36 g (56 %) orange Nadeln

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959.7 (s), 2896.2 (m), 2874.8 (m), 1720.2 (vs), 1703.1 (s), 1587.7 (m), 1513.9 (w), 1475.8 (m), 1410.4 (w), 1383.9 (w), 1368.1 (w), 1342.7 (w), 1307.8 (w), 1297.9 (w), 1267.7 (s), 1185.5 (m), 1167.0 (s), 1136.6 (m), 1097.9 (m), 1005.1 (m), 982.0 (w), 940.0 (m), 900.0 (w), 842.8 (w), 804.0 (w), 791.6 (w), 783.8 (w), 769.9 (w), 747.5 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.88$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 24 H, $6 \times \text{CH}_3$), 1.92-1.99 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}$), 3.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 8 H, $4 \times \text{CH}_2$), 7.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.86$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.09 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.97$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 19.5, 28.0, 71.7, 121.6, 129.0, 129.2, 130.5, 130.7, 133.2, 168.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 443.1$ (31200), 471.8 nm (37900).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 488.5$ (1.00), 521.8 nm (0.64).

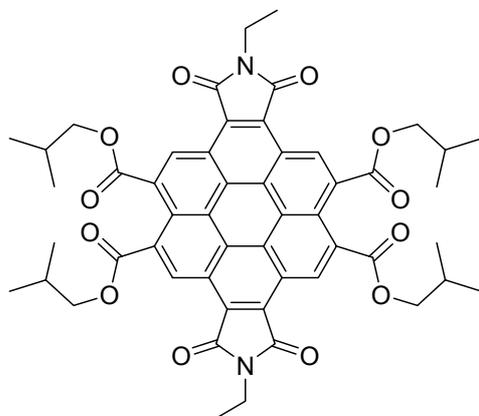
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3): 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 440$ nm, $E_{440 \text{ nm}} = 0.0176 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetramethylester mit 1.00.

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV) m/z (%): 652 (100) [M^+], 523 (20) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$].

| | | | |
|-------------------------------------------------|------|----------|---------|
| $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_8$ (652.8): | Ber. | C 73.60, | H 6.79; |
| | Gef. | C 73.30, | H 6.82. |

10.2 Coronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-4:5,10:11-di-ethylimid-1,2,7,8-tetraisobutylester (70a)



2.00 g (3.06 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetraisobutylester **69**, 6.38 g (51.0 mmol) *N*-Ethyl-maleinimid, 317 mg (2.55 mmol) 4-Methoxyphenol und 3.84 g (15.6 mmol) Tetrachloro-1,4-benzochinon werden vermengt und 18 h bei 240 °C gerührt. Dem noch heißen Gemisch werden 15 mL Chloroform zugefügt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird

das Gemisch mit 250 mL Chloroform verdünnt, über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und das

Rohprodukt mit 100 mL Methanol ausgefällt. Zur Reinigung wird das Produkt zweimal über 800 mL feines Kieselgel (Glassäule 780 × 44 mm) mit Chloroform/Ethylacetat 20:1 chromatographiert und aus Chloroform mit Methanol gefällt.

Ausbeute: 87 mg (3 %) gelbes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957.8 (m), 2874.6 (w), 1763.5 (w), 1721.5 (s), 1703.2 (vs), 1519.6 (w), 1469.1 (w), 1442.4 (w), 1411.1 (w), 1397.8 (m), 1379.1 (m), 1350.7 (m), 1311.6 (w), 1247.4 (s), 1192.5 (w), 1157.8 (m), 1106.0 (w), 1066.0 (m), 1031.7 (w), 1012.2 (m), 995.2 (w), 976.5 (w), 924.0 (w), 851.3 (w), 807.8 (w), 793.6 (w), 767.5 (w), 678.2 (w), 639.0 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.09 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 24 H, 6 × CH₃), 1.40 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 2.17-2.26 (m, 4 H, 4 × CH), 3.96 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 4 H, 2 × CH₂N), 4.22 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 8 H, 4 × CH₂O), 10.26 ppm (s, 4 H, 4 × CH_{Coronen}).

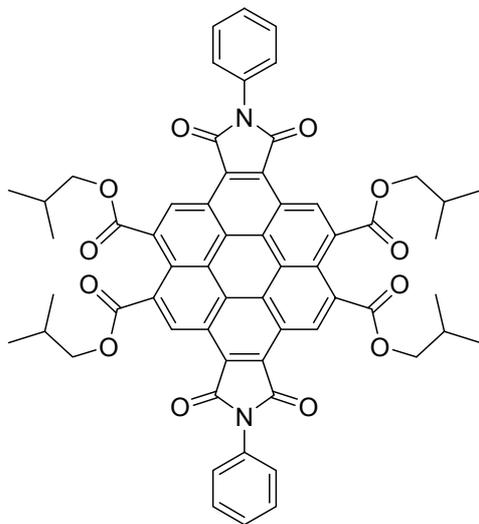
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.5 (CH₃), 19.7 (CH₃), 28.2 (CH), 33.7 (CH₂), 72.6 (CH₂O), 123.1 (C_{Ar.}), 123.2 (C_{Ar.}), 124.7 (C_{Ar.}), 125.5 (C_{Ar.}), 127.4 (C_{Ar.}), 127.6 (C_{Ar.}), 131.9 (C_{Ar.}), 168.4 (C=O), 169.1 ppm (C=O).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} = 357.4 nm.

Fluoreszenz (CHCl₃): Keine Intensität messbar.

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 894 (100) [*M*⁺], 838 (15) [*M*⁺ – C₄H₉], 765 (97) [*M*⁺ – C₄H₉O – C₄H₉], 709 (34) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉ – C₄H₉O], 635 (24) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉O – 2 × C₄H₉].

10.3 Coronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-4:5,10:11-di-phenylimid-1,2,7,8-tetraisobutylester (70b)



6.00 g (9.19 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuretetraisobutylester **69**, 50.0 g (289 mmol) *N*-Phenylmaleinimid, 1.79 g (14.4 mmol) 4-Methoxyphenol und 11.5 g (46.7 mmol) Tetrachloro - 1,4 - benzochinon werden vermengt und 18 h bei 240 °C gerührt. Dem heißen, zähen Gemisch werden 50 mL Chloroform zugegeben und 2 h refluxiert. Das Gemisch wird mit weiteren 500 mL Chloroform verdünnt, über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und eingengt.

Das Rohprodukt wird mit 100 mL Methanol aus wenig Chloroform gefällt, filtriert und getrocknet. Der erhaltene, braune Feststoff wird auf Kieselgel aufgezogen und über 2200 mL grobes Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 10:1 eluiert und dann aus siedendem Toluol extraktiv umkristallisiert.

Ausbeute: 153 mg (2 %) gelbes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963.0 (m), 2874.6 (w), 1767.8 (w), 1718.3 (m), 1703.6 (vs), 1597.8 (w), 1503.0 (w), 1470.6 (w), 1410.5 (w), 1387.4 (m), 1314.6 (w), 1250.4 (m), 1196.6 (m), 1157.2 (m), 1120.8 (m), 1071.7 (w), 1047.5 (w), 1031.0 (w), 1001.8 (w), 980.5 (w), 923.7 (w), 854.4 (w), 809.0 (w), 785.4 (w), 766.9 (w), 737.6 (m), 691.0 (w), 641.0 (w), 628.5 cm⁻¹ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} = 357.6 nm.

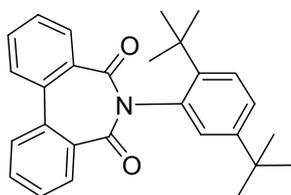
Fluoreszenz (CHCl₃): Keine Intensität messbar

MS (DEI⁺/70 eV) *m/z* (%): 990 (50) [*M*⁺], 934 (13) [*M*⁺ – C₄H₉], 861 (100) [*M*⁺ – C₄H₉O – C₄H₉], 805 (50) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉ – C₄H₉O], 731 (82) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉O – 2 × C₄H₉], 660 (17) [*M*⁺ – 2 × C₄H₉O – 2 × C₄H₉ – CO₂ – CO].

HMRS(C₆₀H₅₀N₂O₁₂): Ber. *m/z*: 990.336;
Gef. *m/z*: 990.335.

11 Synthese von siebengliedrigen Ringstrukturen

11.1 6-(2,5-Di-*tert*-butyl-phenyl)dibenzo[*c,e*]azepin-5,7-dion (75a)



Allgemeine Arbeitsvorschrift X;

1.00 g (4.46 mmol) Dibenzo[*c,e*]oxepin-5,7-dion **74**; 1.10 g (5.35 mmol) 2,5-Di-*tert*-butyl-anilin; 25 mL DMF abs.; 40 mL Essigsäureanhydrid 1.5 h; Chromatographie über 500 mL grobes Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform; Hochreinigung durch Umkristallisation aus 80 mL *iso*-Hexan.

Ausbeute: 1.46 g (80 %) farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 162.5 °C

*R*_F-Wert (Kieselgel, CHCl₃) = 0.62

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435.5 (m), 3069.0 (w), 2962.8 (m), 2868.5 (w), 1702.3 (m), 1665.6 (vs), 597.1 (w), 1582.1 (w), 1497.5 (w), 1481.5 (w), 1442.1 (w), 1391.6 (w), 1362.9 (w), 1334.9 (s), 1297.8 (w), 1279.6 (m), 1242.5 (m), 1202.3 (w), 1154.0 (w), 1124.2 (w), 1083.2 (w), 1063.7 (w), 909.8 (w), 873.2 (w), 826.4 (w), 786.7 (w), 740.5 (m), 713.2 (w), 670.3 (w), 630.1 (w), 571.0 (w), 518.2 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.39 (s, 9 H, 3 × CH₃), 1.44 (s, 9 H, 3 × CH₃), 6.93-8.02 ppm (m, 11 H, CH_{aromat.}).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 31.1, 31.7, 33.9, 36.9, 125.2, 127.7, 128.8, 131.7, 133.0, 134.9, 137.4, 143.7, 149.7, 171.3$ ppm.

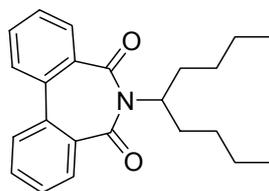
UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 288 \text{ nm} (4940) (\text{sh.})$.^{XLI}

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 369 \text{ nm}$.

MS ($\text{DEI}^+ / 70 \text{ eV}$): m/z (%): 411 (0.05) [M^+], 396 (2) [$M^+ - \text{CH}_3$], 353 (100) [$M^+ - 3 \times \text{CH}_3$].

| | | | | |
|--------------------------------------------------|------|----------|---------|---------|
| $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (411.5): | Ber. | C 81.72, | H 7.10, | N 3.40; |
| | Gef. | C 81.51, | H 7.16, | N 3.33. |

11.2 6-(1-Butylpentyl)dibenzo[*c,e*]azepin-5,7-dion (75b)



Allgemeine Arbeitsvorschrift X;

500 mg (2.23 mmol) Dibenzo[*c,e*]oxepin-5,7-dion **74**, 54.0 g (20 Mol%) 4-DMAP; 460 mg (3.21 mmol) 1-Butylpentylamin; 10 mL DMF abs.; 3 mL Essigsäureanhydrid; Chromatographie über 500 mL grobes Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform; Hochreinigung durch Feinvakuumsublimation bei 180 °C / $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Ausbeute: 285 mg (37 %) farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 79.2 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.74

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435.9$ (w), 3069.5 (w), 2958.2 (m), 2924.7 (m), 2858.6 (m), 1697.3 (m), 1657.1 (vs), 1597.1 (w), 1581.7 (w), 1481.6 (w), 1466.9 (w), 1457.3 (w), 1442.0 (m), 1392.3 (w), 1325.7 (s), 1298.1 (m), 1270.3 (m), 1253.3 (m), 1222.3 (w), 1166.4 (w), 1148.7 (w), 1125.6 (m), 1104.1 (m),

^{XLI} Die Hauptbande liegt im Absorptionsbereich von Chloroform und wurde nicht registriert.

1086.4 (w), 1052.6 (w), 955.5 (w), 886.1 (m), 786.1 (w), 777.9 (w), 742.0 (s), 715.9 (m), 664.1 (w), 617.5 (w), 600.2 (w), 573.9 (w), 556.2 (w), 491.8 (w), 460.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.85 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.07 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.20-1.57 (m, 8 H, 4 \times CH_2), 1.57-1.69 (m, 2 H, α - CH_2), 1.96-2.10 (m, 2 H, α - CH_2), 4.90 (m, 1 H, CH), 7.45-7.73 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 13.0, 21.5, 28.0, 31.7, 40.5, 59.8, 126.9, 127.5, 129.2, 130.5, 133.6, 135.5, 171.3, 193.2 ppm.

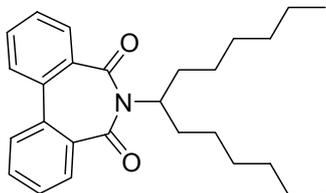
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 283 nm (4560) (sh.).^{XLI}

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 374 nm.

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 349 (4) [M^+], 292 (29) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 224 (100) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$], 167 (2) [$M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19} - 2 \times \text{CO}$], 76 (5) [Ph].

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (349.2): Ber. C 79.05, H 7.79, N 4.01;
Gef. C 78.87, H 7.78, N 3.95.

11.3 6-(1-Hexylheptyl)dibenzo[*c,e*]azepin-5,7-dion (75c)



Allgemeine Arbeitsvorschrift X;

500 mg (2.23 mmol) Dibenzo[*c,e*]oxepin-5,7-dion **74**;

54.0 mg (20 Mol%) 4-DMAP; 600 mg (3.01 mmol)

1-Hexylheptylamin; 10 mL DMF abs.; 3 mL

Essigsäureanhydrid; Chromatographie über 500 mL

grobes Kieselgel mit Chloroform; Hochreinigung durch Kurzstreckendestillation bei 190 °C im Grobvakuum.

Ausbeute: 485 mg (54 %) viskose, farblose Flüssigkeit

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl_3) = 0.80.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3342.0$ (w), 3068.2 (w), 2955.1 (s), 2926.8 (s), 2857.0 (s), 1701.6 (m), 1656.4 (vs), 1598.4 (m), 1582.1 (w), 1481.0 (w), 1442.4 (m), 1391.3 (m), 1326.4 (s), 1298.2 (m), 1282.0 (m), 1269.8 (m), 1242.2 (m), 1149.3 (m), 1124.1 (m), 1108.2 (m), 1987.2 (w), 1053.0 (w), 954.4 (w), 914.8 (w), 879.4 (w), 787.2 (w), 776.0 (w), 740.0 (s), 714.2 (m), 663.1 (m), 663.1 (m), 617.7 (w), 571.0 (w), 556.3 (w), 493.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.84$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.34 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.60-1.74 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.02-2.18 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.93 (m, 1 H, CH), 7.43-7.74 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.1, 22.4, 26.8, 29.1, 29.7, 31.5, 33.1, 127.7, 128.6, 130.3, 131.3, 134.6, 136.5, 172.3$ ppm.

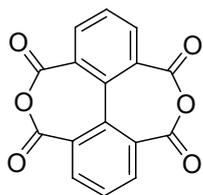
UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 285$ nm (4670) (sh.).^{XLII}

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 386$ nm.

MS ($\text{DEI}^+ / 70$ eV): m/z (%): 405 (2) [M^+], 320 (25) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 224 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$].

| | | | | |
|--------------------------------------------------|------|----------|---------|---------|
| $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NO}_2$ (405.6): | Ber. | C 79.96, | H 8.70, | N 3.45; |
| | Gef. | C 80.15, | H 8.65, | N 3.38. |

11.4 Versuch zur Synthese von 5,11-Dioxa-dibenzo[ef,kl]heptalen-4,6,10,12-tetraon (76)



9.58 g (47.4 mmol) Pyren werden in 200 mL Ethylacetat gelöst und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Durch die hellgelbe Lösung wird über einen Zeitraum von fünf Stunden mit einem Einleitungsrohr feuchtes Ozon geleitet,^{XLII} wobei man mit

^{XLII} Ozon-Konzentration ca. 10proz. in Sauerstoff; Erzeugung mit einem Sander Labor-Ozonisator (Betriebsspannung 230 V; 50 Hz); zur Befeuchtung wird das Gasgemisch vor dem Reaktionskolben durch 2 M Natronlauge geleitet.

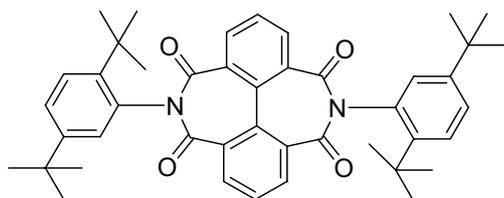
fortschreitender Reaktion eine Farbverschiebung von Gelb nach Orange beobachtet. Es werden 100 mL Pyridin zugegeben und das Gemisch langsam über zwei Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt, der braune Rückstand in einem Gemisch aus 200 mL Wasser und 250 mL 30proz. wässriger Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 250 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben und der gebildete Niederschlag über eine D4-Filternutsche abgesaugt. Zur Vorreinigung wird das Rohprodukt aus Essigsäure/Dimethylformamid 3:1 umkristallisiert. Der erhaltene, graue Feststoff wird im Feinvakuum sublimiert ($160\text{ °C}/1\cdot 10^{-2}\text{ mbar}$) und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 2.06 g farblose Nadeln

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3408.5$ (m,br.), 3221.0 (m,br.), 3054.1 (w), 1686.1 (vs), 1623.3 (w), 1606.0 (w), 1579.2 (w), 1524.8 (w), 1495.5 (w), 1428.4 (w), 1402.1 (w), 1344.6 (w), 1324.4 (m), 1304.0 (m), 1276.1 (m), 1247.0 (m), 1194.1 (m), 1137.1 (w), 1102.9 (m), 1062.6 (w), 1022.0 (w), 970.9 (m), 923.6 (w), 895.8 (w), 839.5 (s), 805.7 (m), 793.4 (w), 743.6 (s), 698.0 (w), 636.6 (w), 583.3 (w), 535.0 (w), 510.4 (w), 497.1 (w), 476.0 cm^{-1} (w).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 249 (27) [$M^+ - \text{CO}_2$], 222 (68) [$M^+ - \text{CO}_2 - \text{CO}$], 205 (100) [$M^+ - 2 \times \text{CO}_2 - \text{CO}$], 176 (48), 151 (12), 88 (31).

11.5 Syntheseveruche von 5,11-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-5,11-diaza-dibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon (77a)



Variante I:

200 mg (0.680 mmol) 5,11-Dioxa-dibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon werden unter Argon zusammen mit 419 mg (2.04 mmol) 2,5-Di-*tert*-

butylphenylamin und 16.6 mg (0.136 mmol) 4-DMAP in 4 mL Dimethylformamid aufgeschlemmt und 7 h unter Rückfluss bei 180 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel und gebildetes Wasser destillativ entfernt und der Rückstand 60 Minuten in 2.4 mL Acetanhydrid unter Rückfluss erhitzt. Die Lösungsmittel werden unter reduziertem Druck entfernt; man erhält einen braunen, öligen Rückstand.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 624 (1), 609 (< 1), 581 (<1), 567 (1), 420 (100), 392 (21), 364 (9), 247 (3), 232 (9), 190 (16), 57 (8).

Variante II:

200 mg (0.680 mmol) 5,11-Dioxa-dibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon werden unter Argon zusammen mit 400 mg (1.95 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylphenylamin in 4 mL Dimethylformamid aufgeschlemmt und 7 h bei 170 °C unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und gebildetes Wasser destillativ entfernt, der Rückstand in 2.4 mL Acetanhydrid 90 Minuten unter Rückfluss gerührt und vom Lösungsmittel unter reduziertem Druck befreit.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 609 (6), 422 (380 (26364 (100), 348 (10), 333 (5), 324 (6), 292 (12), 222 (14), 205 (35), 189 (33), 177 (19), 57 (12).

Variante III:

200 mg (0.680 mmol) 5,11-Dioxa-dibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon werden unter Stickstoff zusammen mit 363 mg (1.77 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylphenylamin und einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat in 5 mL frisch destilliertem Chinolin 6 h unter Rückfluss bei 220 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden die Reaktionsprodukte mit 2.5 mL Methanol und 3 mL 2 M Salzsäure ausgefällt und über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert. Das Rohgemisch wird über 300 mL grobes Kieselgel (Glassäule 300 × 34 mm) mit *iso*-Hexan/Ethylacetat 5:1 und anschließend über 300 mL Aluminiumoxid (Glassäule 300 × 34 mm) mit *iso*-Hexan

chromatographisch aufgetrennt. Das isolierbare gelbe Öl (1. Fraktion) wird aus 3 mL *n*-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 97 mg gelber Feststoff

R_f -Wert (Aluminiumoxid, *i*-Hexan) = 0.30.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435.8 (m,br.), 3053.4 (m), 2960.3 (vs), 2905.9 (m), 2866.2 (m), 1926.3 (w), 1819.4 (w), 1736.5 (w), 1650.3 (m), 1620.8 (vs), 1600.0 (m), 1552.9 (m), 1486.5 (m), 1462.6 (m), 1441.8 (w), 1420.1 (m), 1393.6 (m), 1358.9 (m), 1310.2 (8w), 1297.4 (w), 1202.5 (w), 1156.3 (w), 1131.6 (m), 1071.4 (w), 1027.7 (w), 1019.8 (w), 1002.0 (w), 951.8 (m), 922.8 (m), 889.9 (m), 876.3 (w), 826.2 (vs), 789.4 (w), 770.2 (w), 734.5 (vs), 677.9 (w), 670.2 (w), 645.1 (w), 608.1 (w), 592.0 (w), 560.1 (w), 524.0 (w), 486.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.27 (s), 1.37 (s), 6.60-6.63 (m), 6.98-6.99 (m), 7.46-7.49 (m), 7.66-7.82 (m), 7.90-7.92 ppm (m).

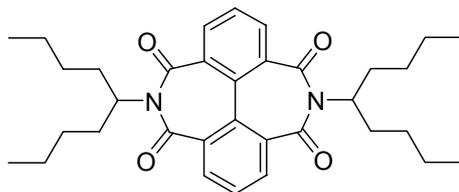
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 29.7, 29.9, 30.3, 31.1, 31.2, 34.5, 35.2, 76.7, 113.4, 118.9, 122.4, 122.5, 122.7, 123.3, 125.2, 125.6, 125.7, 126.6, 126.9, 127.4, 127.7, 128.1, 128.6, 128.9, 129.0, 129.1, 130.5, 130.7, 135.0, 137.6, 138.0, 138.6, 149.8 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} = 392.0 nm (br.).

MS (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 390 (83), 376 (100), 360 (15), 344 (9), 304 (17), 292 (11), 189 (20), 166 (10), 159 (12), 146 (9).

| | | | | |
|-----------------------------------------------------------|------|----------|---------|---------|
| $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ (668.9): | Ber. | C 79.01, | H 7.23, | N 4.19; |
| | Gef. | C 88.08, | H 7.58, | N 3.45. |

11.6 Syntheseveruche von 5,11-Bis-(1-butylpentyl)-5,11-diaza-dibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon (77b)



Variante I:

200 mg (0.680 mmol) 5,11-Dioxa-dibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon werden unter Argon zusammen mit 353 mg (1.77 mmol) 1-Butylpentylamin und 17.0 mg (0.139 mmol) 4-DMAP in 4 mL Dimethylformamid aufgeschlemmt und 7 h unter Rückfluss bei 180 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und gebildetes Wasser destillativ entfernt und der Rückstand in 4.0 mL Acetanhydrid 60 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 417 (2), 358 (13), 302 (4), 248 (27), 232 (100), 217 (26), 205 (27), 189 (19), 177 (14), 57 (4).

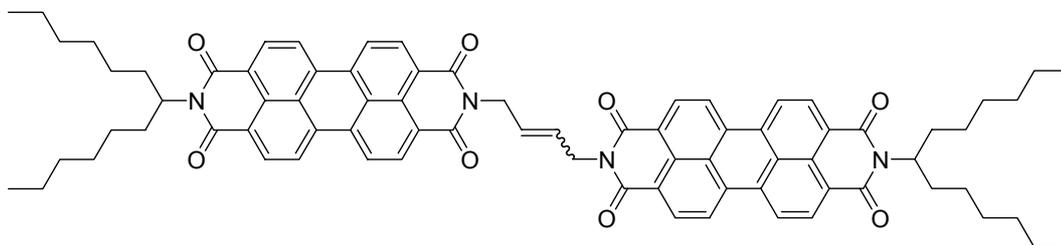
Variante II:

100 mg (0.340 mmol) 5,11-Dioxa-dibenzo[*ef,kl*]heptalen-4,6,10,12-tetraon werden unter Argon zusammen mit 542 mg (2.72 mmol) 1-Butylpentylamin, 13.0 mg (0.106 mmol) 4-DMAP und einer Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat in 2 mL Dimethylformamid aufgeschlemmt und 7 h unter Rückfluss bei 180 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und gebildetes Wasser destillativ entfernt und der Rückstand in 2 mL Acetanhydrid 60 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z*: 440 (< 1), 358 (66), 302 (12), 232 (100), 218 (13), 204 (19), 189 (24), 43 (14).

12 Metathese zu offenkettigen Homobichromophoren

12.1 2-(1-Hexylheptyl)-9-{4-(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)but-2-enyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (78)



300 mg (490 μmol) 2-Allyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **29** werden unter Argon in 10 mL Dichlormethan suspendiert und bei 50 °C gelöst. Nach Zugabe von 42 mg (50 μmol) Grubbs Katalysator der 2. Generation wird die rote Reaktionslösung langsam dunkler. Während einer Reaktionszeit von 2 h unter Rückfluss bildet sich ein roter Niederschlag. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende dunkelrote Feststoff in Chloroform wieder aufgenommen. Zur Reinigung wird das Rohgemisch über 800 mL grobes Kieselgel (Glassäule 780 \times 44 mm) mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 40:1 eluiert. Das Produkt wird als zweite rote Bande nach restlichem Edukt erhalten.

Ausbeute: 112 mg (19 %) rotbrauner, schwerlöslicher Feststoff (als *cis/trans*-Gemisch)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.22 (*cis*-Verbindung)
= 0.24 (*trans*-Verbindung)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925.1 (m), 2854.8 (m), 1697.4 (m), 1655.7 (m), 1594.6 (m), 1436.0 (w), 1404.0 (m), 1339.9 (m), 1249.5 (w), 1170.4 (w), 851.9 (w), 810.3 (w), 747.0 cm^{-1} (w).

cis-Isomer:

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.16-1.41 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.83-1.89 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.21-2.28 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.15-5.21 (m, 2 H, 2 × α-CH), 5.24-5.25 (m, 4 H, 2 × N-CH₂), 5.86-5.88 (m, 2 H, 2 × CH_{olefin.}), 8.57-8.74 ppm (m, 16 H, 16 × CH_{Perylen.}).

trans-Isomer:

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.16-1.41 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.83-1.89 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.21-2.28 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 4.83-4.84 (m, 4 H, 2 × N-CH₂), 5.15-5.21 (m, 2 H, 2 × α-CH), 6.09-6.11 (m, 2 H, CH_{olefin.}), 8.57-8.74 ppm (m, 16 H, 16 × CH_{Perylen.}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E) = 459.8 (0.23), 490.2 (0.63), 527.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I) = 534.0 (1.00), 576.0 nm (0.35).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

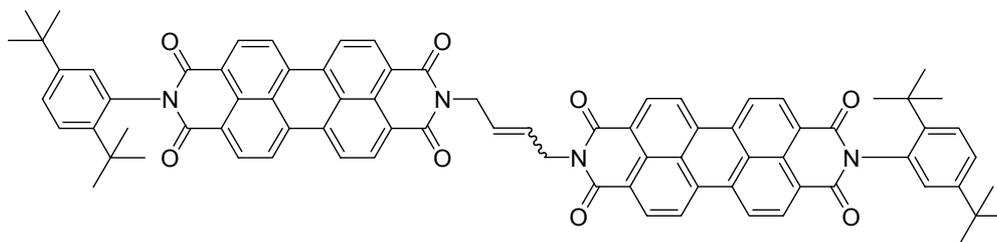
λ_{exc} = 488 nm, E_{488 nm} = 0.0448 cm⁻¹; Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS (DEI+/ 70 eV): m/z (%): 1197 (51) [M⁺], 1014 (58) [M⁺ - C₁₃H₂₇], 833 (100) [M⁺ - 2 × C₁₃H₂₆], 815 (33), 624 (22) [M⁺ - C₃₇H₃₅N₂O₄], 611 (12) [M⁺ - C₃₈H₃₇N₂O₄], 572 (11) [M⁺ - C₄₁H₄₁N₂O₄], 442 (92) [M⁺ - C₃₇H₃₅N₂O₄ - C₁₃H₂₇], 429 (15) [M⁺ - C₃₈H₃₇N₂O₄ - C₁₃H₂₆], 417 (56) [M⁺ - C₃₉H₃₇N₂O₄ - C₁₃H₂₆], 416 (21) [M⁺ - C₃₉H₃₈N₂O₄ - C₁₃H₂₆], 403 (8) [M⁺ - C₄₀H₃₉N₂O₄ - C₁₃H₂₆], 390 (92) [M⁺ - C₄₁H₄₀N₂O₄ - C₁₃H₂₆], 373 (30) [M⁺ - C₄₁H₄₁N₃O₄ - C₁₃H₂₇], 347 (36) [M⁺ - C₄₁H₄₁N₃O₄ - C₁₃H₂₆ - CO], 345 (13), 69 (15), 55 (17).

HMRS(C₇₈H₇₆N₄O₈): Ber. m/z: 1196.566;

Gef. m/z: 1196.561.

12.2 2-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-9-{4-(2-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)but-2-enyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (79)



50.0 mg (80.8 μmol) 2-Allyl-9-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **36** werden unter Argon in 5 mL Dichlormethan gelöst. Die tiefrote Lösung wird anschließend mit 9.15 mg (14.6 μmol) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation versetzt und insgesamt 27 h unter Rückfluss erhitzt und 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20 h werden weitere 5 mg (8 μmol = 10 Mol%) des Katalysators zugegeben. Zum Abbruch der Reaktion wird die Reaktionslösung mit 10 mL Chloroform und 10 mL Wasser versetzt, 1 h gerührt und zweimal mit jeweils 100 mL Chloroform/Wasser 1:1 extrahiert. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mittels MPLC über feines Kieselgel (Säule 36 \times 460 mm) mit Chloroform/Ethanol 40:1 (Flussrate 10 mL \cdot min $^{-1}$) eluiert. Nach einer zweiten MPLC mit Chloroform/Ethanol 30:1 (Bedingungen wie oben) erhält man das Produkt als zweite rote Fraktion.

Ausbeute: 5.1 mg (5 %) dunkelrotes, pigmentartiges Pulver

R_f -Wert(Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.17

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 459.8 (0.22), 491.0 (0.58), 529.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 540.5 (1.00), 578.0 (0.74), 626.5 nm (0.17).

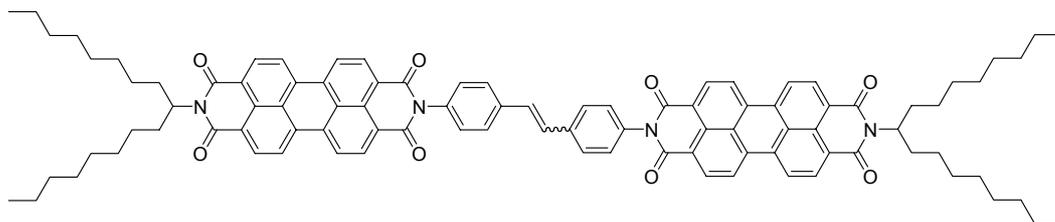
Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

λ_{exc} = 489 nm, $E_{488 \text{ nm}}$ = 0.0233 cm^{-1} ; Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 1151 (24) [*M*⁺ – C₄H₈], 573 (28), 521 (100) [*M*⁺ – C₄₆H₄₃N₂O₄], 505 (15) [*M*⁺ – C₄₇H₄₇N₂O₄].

HMRS (C₈₀H₆₅N₄O₈): Ber. *m/z*: 1209.480 [*M*⁺ + H];
Gef. *m/z*: 1209.479.

12.3 2-(1-Octylnonyl)-9-{4'-(2-(1-octylnonyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-stilben-4-yl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (80)



203 mg (278 μmol) 2-(1-Octylnonyl)-9-(4-vinylphenyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **33** werden unter Argon in 20 mL siedendem Chloroform gelöst. Es werden 11.7 mg (13.8 μmol) Grubbs Katalysator der 2. Generation zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei 80 °C und anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Da noch keine Umsetzung zu erkennen ist, werden dem Ansatz weitere 13.0 mg (15.3 μmol) Grubbs Katalysator der 2. Generation zugefügt. Der Reaktionskolben wird weitere 8 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein roter Niederschlag bildet. Das in Chloroform unlösliche, rote Reaktionsprodukt wird abgesaugt (D4-Mikrofilternutsche) und zur Reinigung extraktiv mit siedendem Chloroform von löslichen Nebenprodukten und dem Katalysator befreit.

Ausbeute: 66 mg (17 %) rotes Pigment

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2952.7 (m), 2924.0 (s), 2853.6 (m), 1698.2 (s), 1660.1 (s), 1594.4 (s), 1578.3 (m), 1513.8 (m), 1483.7 (w), 1464.7 (w), 1433.5 (m), 1405.6 (m), 1342.8 (s), 1303.9 (w), 1254.0 (m), 1195.6 (m), 1174.8 (m), 1136.8 (w), 1124.2 (w), 1111.4 (w), 1019.7 (w), 963.5 (w), 853.0 (w),

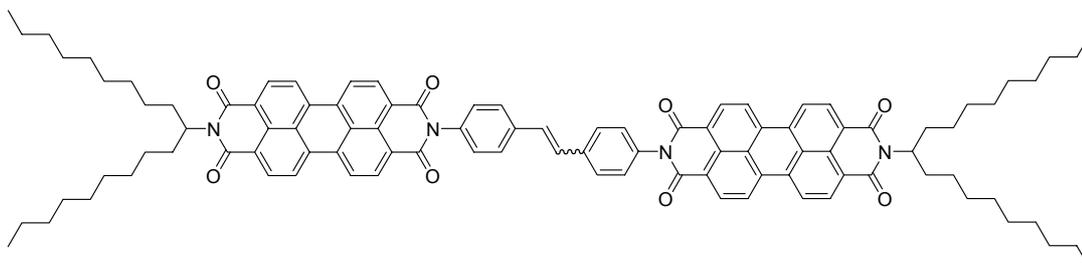
835.9 (w), 811.7 (m), 798.8 (m), 747.3 (m), 616.1 (w), 549.9 (w),
491.5 (w), 430.5 cm^{-1} (w).

UV/Vis (H_2SO_4): λ_{max} (E) = 404.8 (0.10), 557.8 (0.58), 602.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (H_2SO_4): λ_{max} (I) = 623.0 nm (1.00).

MS ($\text{FAB}^+ / 70 \text{ eV}$): m/z (%): 1433 [M^+], 879, 823, 801, 765, 749, 731, 613, 460,
391, 307, 154.

12.4 2-(1-Nonyldecyl)-9-{4'-(2-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon-9-yl)-stilben-4-yl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (81)



150 mg (198 μmol) 2-(1-Nonyldecyl)-9-(4-vinylphenyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **35** werden unter Argon in 10 mL Chloroform gelöst und 37.4 mg (44.0 μmol) Grubbs Katalysator der 2. Generation zugegeben. Die rote Reaktionslösung wird 7 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach ca. 2 h ist bereits die Bildung eines Niederschlags in Form von hellroten, feinen Nadeln zu erkennen. Zur weiteren Umsetzung wird die Suspension 14 h bei Raumtemperatur und weitere 5 h bei 80 °C gerührt. Der sehr feine Niederschlag wird über eine D4-Mikrofilternutsche filtriert und extraktiv mit siedendem Chloroform von Nebenprodukten und dem Katalysator befreit.

Ausbeute: 12 mg (4 %) dunkelrotes Pigment

Schmelzpunkt: > 250 °C

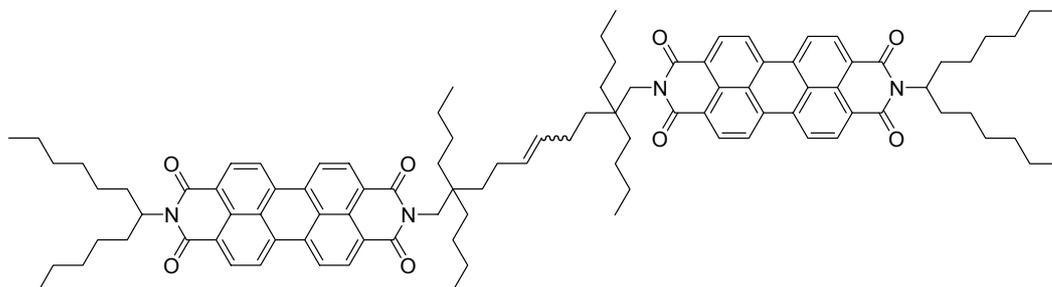
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2923.5 (m), 2852.8 (m), 1698.0 (s), 1660.1 (s), 1594.4 (s), 1578.1 (m), 1513.8 (w), 1465.0 (w), 1433.9 (w), 1405.4 (m), 1343.4 (s), 1254.3 (m), 1175.2 (m), 1124.4 (w), 963.7 (w), 852.9 (w), 811.7 (m), 798.9 (w), 747.2 (m), 549.9 cm^{-1} (w).

UV/Vis (H_2SO_4): λ_{max} (E) = 317.6 (0.30), 402.8 (0.12), 556.8 (0.58), 601.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (H_2SO_4): λ_{max} (I) = 631.5 nm (1.00).

MS (FAB⁺/70 eV): m/z (%): 1490 [M^+], 1378, 1225, 1071, 919, 835 [$M^+ - \text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$], 829, 793, 759 [$M^+ - \text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_4$], 749, 733, 613, 596, 460, 307, 154.

12.5 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1-(2,2,13-tributyl-13-((1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon)methyl)heptadec-7-enyl}-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (82)



50.0 mg (65.2 μmol) 2-(2,2-Dibutylhex-5-enyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **30** werden unter Argon in 10 mL Dichlormethan gelöst. Die rote Lösung wird 7.6 mg (12 μmol) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation versetzt und insgesamt 11 h unter Rückfluss und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion werden 15 mL Chloroform, 10 mL Wasser und 15 mL Essigsäure zugegeben und das Gemisch 2 h gerührt. Die organische Phase wird dreimal mit je 25 mL Wasser extrahiert und eingengt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mittels MPLC über feines Kieselgel (Säule 36 \times 460 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1 (Flussrate 35 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) eluiert. Nach einer zweiten MPLC mit Chloroform/Ethanol

60:1 (Bedingungen wie oben) erhält man das Produkt als zweite rote Fraktion.

Ausbeute: 3.0 mg (3 %) roter Feststoff

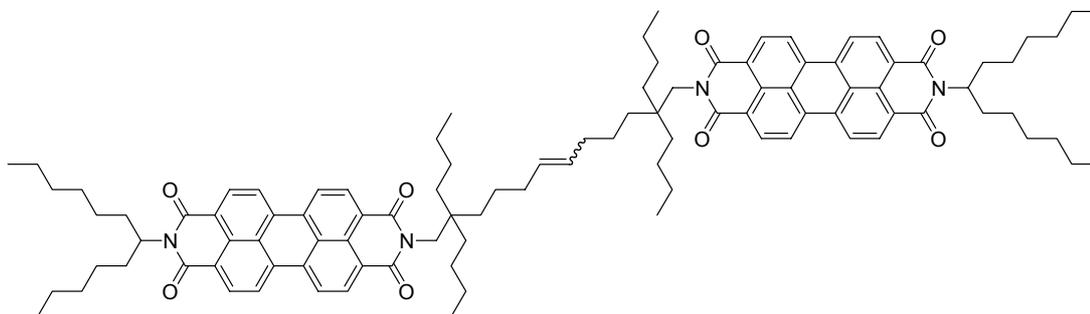
R_f -Wert(Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.17

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 461.6 (0.29), 491.8 (0.75), 527.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 536.8 (1.00), 579.8 nm (0.74).

MS ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 1504 (2) [M^+], 711 (74) [$M^+ - \text{C}_{53}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_4$], 404 (86) [$M^+ - \text{C}_{62}\text{H}_{81}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{C}_{13}\text{H}_{27}$], 390 (100) [$404 - \text{CH}_2$].

12.6 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1-(2,2,9-tributyl-9-((1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon)methyl)tridec-5-enyl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (83)

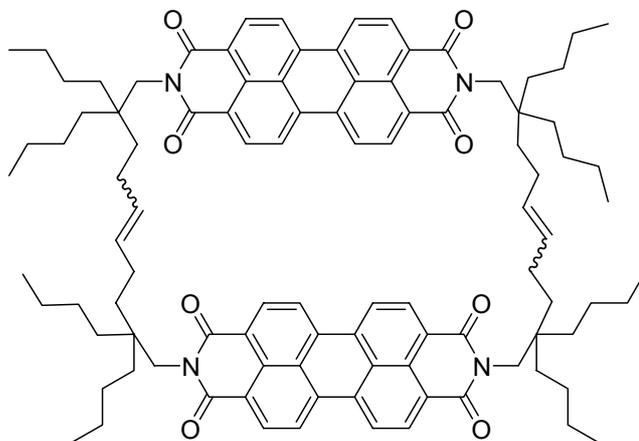


100 mg (0.128 mmol) 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **32** werden unter Argon in 20 mL THF gelöst und 13 mg (21 μmol) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation zugeben. Das Gemisch wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit Methanol aus der Lösung gefällt und der Filterkuchen im Ofen bei 110 °C getrocknet. Nach der Säulenchromatographischen Trennung wird wieder ein Gemisch aus mehreren Spaltprodukten isoliert.

MS ($\text{ESI}^+/70$ eV): m/z (%): 1091 (23), 915 (16), 457 (100).

13 Domino-Metathese zu Peryleno- und Naphthaleno-Cyclophanen

13.1 2,9-Bis-{2,9-bis-([2,2,9,9-tetrabutyl-dec-5-en-10-yl]yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (85)



Allgemeine Arbeitsvorschrift XI;

100 mg (128 μmol) 2,9-Bis-(2,2-dibutyl-hex-5-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **23a**; 16 mg (26 μmol ; 20 Mol%) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation; 100 mL THF; 5d bei Raumtemperatur rühren; Chromatographie über 500 mL feines Kieselgel (Glassäule 500 \times 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1.

Ausbeute: 55 mg (57 %) dunkelrotes Pigment

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel; $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 80:1) = 0.15

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3502.2 \text{ cm}^{-1}$ (w, br.), 1953.8 (s), 2927.6 (s), 2858.7 (s), 1697.7 (vs), 1656.6 (vs), 1593.9 (s), 1578.0 (m), 1507.1 (w), 1436.6 (m), 1404.2 (m), 1376.1 (w), 1332.3 (s), 1250.2 (m), 1217.0 (w), 1178.2 (w), 1159.3 (w), 1125.2 (w), 1015.8 (w), 976.7 (w), 851.7 (w), 809.2 (m), 795.8 (w), 747.0 cm^{-1} (m).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 468.4 (27300), 494.4 (62800), 530.2 nm (56700).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 533.8 nm (0.90), 582.8 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute: 0.75

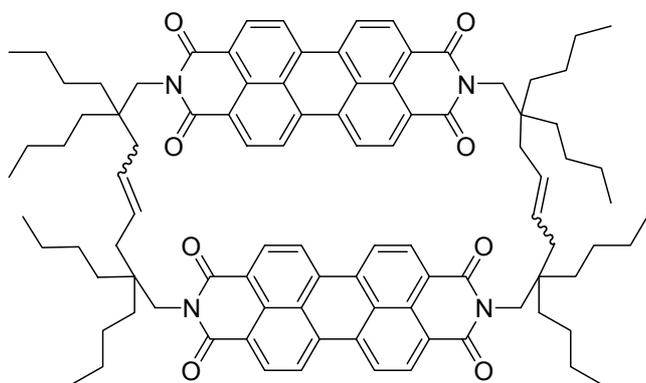
$\lambda_{\text{exc}} = 493\text{m}$, $E_{493\text{m}} = 0.0100\text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 1500 (4) [*M*⁺], 778 (31) [*M*⁺ – C₄₈H₅₆N₂O₄], 723 (37) [*M*⁺ – C₅₂H₆₀N₂O₄], 585 (32) [*M*⁺ – C₄₈H₅₆N₂O₄ – C₁₄H₂₇], 418 (45) [*M*⁺ – C₄₈H₅₆N₂O₄ – 2 × C₁₃H₂₅], 404 (100) [*M*⁺ – C₄₈H₅₆N₂O₄ – C₁₃H₂₅ – C₁₄H₂₇], 391 (57) [*M*⁺ – C₄₈H₅₆N₂O₄ – 2 × C₁₄H₂₇].

HMRS (C₁₀₀H₁₁₆N₄O₈): Ber. 1500.8794;

Gef. 1500.8804.

13.2 2,9-Bis-{2,9-bis-([2,2,7,7-tetrabutyl-oct-4-en-8-yl]yl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (86)



Allgemeine Arbeitsvorschrift XI;

100 mg (133 μmol) 2,9-Bis-(2-allyl-2-butylhexyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **23e**; 13 mg (20 μmol ; 15 Mol%) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation; 125 mL THF; 18 h unter Rückfluss erhitzen und 31 h bei Raumtemperatur rühren; Chromatographie über 500 mL feines Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1; weitere Reinigung über präparative DC (Kieselgel/Chloroform).

Ausbeute: 48 mg (50 %) dunkelrotes Pigment

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel; CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.24

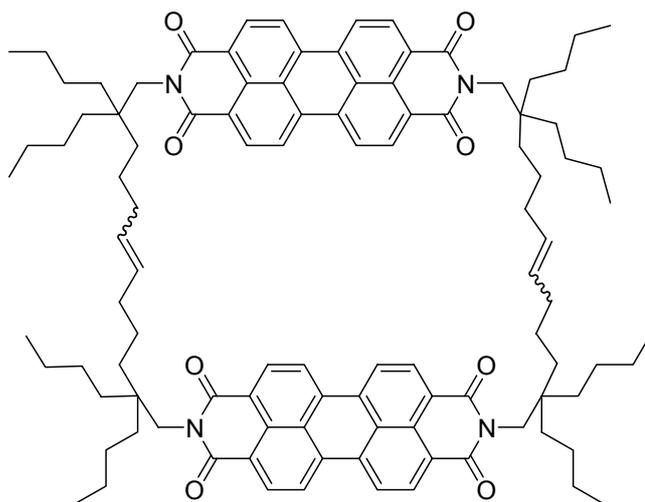
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.3 (m), 2927.9 (s), 2859.2 (m), 1697.4 (vs), 1654.8 (vs), 1593.5 (s), 1577.9 (m), 1507.1 (w), 1482.4 (w), 1455.6 (w), 1436.4 (m), 1404.0 (m), 1375.9 (m), 1332.6 (s), 1249.5 (m), 1217.9 (w), 1177.3 (w), 1160.7 (w), 1101.8 (w), 1014.3 (w), 972.0 (w), 850.4 (w), 809.1 (m), 795.6 (w), 747.4 (m), 671.9 (w), 638.0 cm⁻¹ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E) = 467.4 (0.52) (sh.), 490.6 (1.00), 527.4 nm (0.78).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I) = 529.8 (0.21), 637.0 nm (1.00)

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 1444 (9) [M^+], 1265 (83) [$M^+ - C_{13}H_{24}$], 1252 (3) [$M^+ - C_{14}H_{26}$].

13.3 2,9-Bis-{2,9-bis-([2,2,11,11-tetrabutyl-dodec-6-en-12-yl]yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (87)



Allgemeine Arbeitsvorschrift XI;

100 mg (124 μ mol) 2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **23d**; 10 mg (16 μ mol; 13 Mol%) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation; 150 mL THF;

24 h bei Raumtemperatur rühren; Chromatographie über 800 mL feines Kieselgel (Glassäule 800 × 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 60:1.

Ausbeute: 67 mg (69 %) dunkelrotes Pigment

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel; CHCl₃/EtOH 60:1) = 0.24

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.3 (s), 2927.9 (s), 2859.2 (m), 1697.4 (vs), 1654.8 (vs), 1593.6 (s), 1577.9 (m), 1507.1 (w), 1482.4 (w), 1455.6 (w), 1436.4 (m), 1404.0 (m), 1332.6 (s), 1249.5 (m), 1217.9 (w), 1177.3 (w), 1160.7 (w), 1101.8 (w), 1014.3 (w), 972.0 (w), 912.1 (w), 850.4 (w), 809.1 (m), 795.6 (w), 747.4 (m), 671.9 (w), 638.0 cm⁻¹ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E) = 465.4 (0.48) (sh.), 490.6 (1.00), 527.6 nm (0.89).

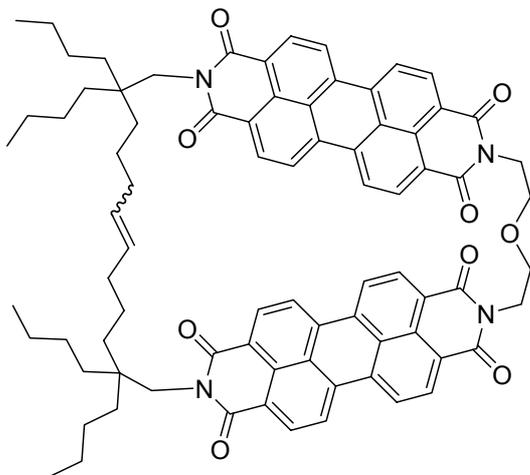
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I) = 536.0 (0.11), 638.3 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute: 0.75

$\lambda_{\text{exc}} = 493 \text{ nm}$, $E_{493\text{m}} = 0.0100 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV): m/z (%): 1557 (5) [M^+], 543 (5) [$M^+ - \text{C}_{69}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_4$], 529 (6) [$M^+ - \text{C}_{70}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_4$].

13.4 2-(2,2'-Ethoxyethan-diyl)-9-(1,12-(2,2,11,11-tetrabutyl)dodec-6-en-diyl)bis-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (88)



Allgemeine Arbeitsvorschrift XI;

200 mg (0.158 mmol) 2-{2-(2,2-Dibutylhept-6-enyl)-9-(2-ethoxyethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon}-9-(2,2-dibutylhept-6-enyl) anthra [2,1,9-def;6,5,10-d'e'f] diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **48**; 20 mg (32 μmol ; 20 Mol%) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation; 250 mL THF; 24 h bei Raumtemperatur rühren; Chromatographie über 800 mL Kieselgel (Glassäule 800 \times 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 15:1; Hochreinigung mittels MPLC über feines Kieselgel (Säule 36 \times 460 mm) mit Chloroform (Flussrate 25 mL \cdot min $^{-1}$).

Aubeute: ca. 10 mg (10 %) dunkelrotes Pigment

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel; CHCl₃/EtOH 10:1) = 0.54

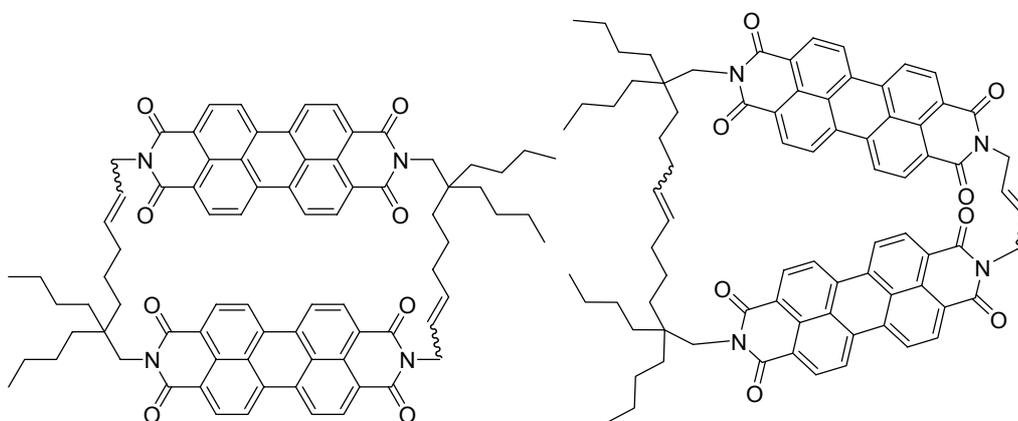
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3479.4 (m,br.), 2952.3 (s), 2930.3 (s), 2865.1 (m), 1693.2 (vs), 1598.4 (vs), 1593.3 (vs), 1577.4 (s), 1507.6 (w), 1438.4 (m), 1403.9 (m), 1336.0 (s), 1247.4 (m), 1167.8 (w), 1126.0 (w), 1054.2 (w), 852.8 (w), 808.5 (m), 794.3 (w), 744.4 (m), 668.0 (w), 641.1 cm $^{-1}$ (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E) = 466.6 (0.44), 493.8 (1.00), 529.8 nm (0.84).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (*I*) = 537.5 (0.70), 584.5 (0.77), 628.5 nm (1.00).

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 1223 (< 1) [*M*⁺ – CH₃], 1182 (< 1) [*M*⁺ – C₄H₉], 530 (10) [C₃₄H₃₀N₂O₄], 460 (13) [C₂₈H₁₆N₂O₅], 432 (58) [C₂₆H₁₂N₂O₅], 404 (100) [C₂₅H₁₀N₂O₄], 390 (88) [C₂₄H₈N₂O₄].

13.5 2-(1,8-(2,2-Dibutyl)oct-6-en-diyl)-9-(1,8-(7,7-dibutyl)oct-2-en-diyl)bis-anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**89a**) und 2-(1,4-But-2-en-diyl)-9-(1,12-(2,2,11,11-tetrabutyl)dodec-6-en-diyl)bisanthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**89b**)



Allgemeine Arbeitsvorschrift XI;

100 mg (0.157 mmol) 2-Allyl-9-(2,2-dibutyl-hept-6-enyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon **43**; 20 mg (32 μ mol; 20 Mol%) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation; 150 mL THF; 24 h bei Raumtemperatur rühren; mehrfache Chromatographie über 800 mL feines Kieselgel (Glassäule 800 \times 44 mm) mit Chloroform/Ethanol 20:1.

Ausbeute: 5 mg (5 %) dunkelrotes Pulver **89a**
5 mg (5 %) dunkelrotes Pulver **89b**
17 mg (17 %) Gemisch beider Isomere

Schmelzpunkt: > 250 °C (Gemisch beider Isomere)

R_f-Wert (Kieselgel; CHCl₃/EtOH 20:1) = 0.46 (**89a**)
= 0.29 (**89b**)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952.7$ (m), 2930.2 (m), 2862.7 (m), 1696.8 (vs), 1653.8 (vs), 1593.3 (vs), 1578.0 (m), 1507.0 (w), 1482.1 (w), 1436.0 (m), 1403.7 (m), 1331.0 (8m), 1248.1 (m), 1218.3 (w), 1195.8 (w), 1173.4 (w), 1125.4 (w), 1095.3 (w), 1012.1 (w), 974.0 (w), 927.1 (w), 886.4 (w), 851.3 (w), 808.8 (m), 795.3 (w), 746.0 (m), 641.6 cm^{-1} (w).

UV/Vis (CHCl_3):

89a: $\lambda_{\text{max}}(E) = 492.2$ (1.00), 528.8 nm (0.80).

89b: $\lambda_{\text{max}}(E) = 492.0$ (1.00), 528.8 nm (0.78).

Fluoreszenz (CHCl_3):

89a: $\lambda_{\text{max}}(I) = 534.5$ (0.31), 628.0 nm (1.00).

89b: $\lambda_{\text{max}}(I) = 535.0$ (0.36), 630.5 nm (1.00).

Fluoreszenzquantenausbeute:

89a: 0.69

$\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491\text{m}} = 0.0126$ cm^{-1} , Referenz: **S-13** mit 1.00.

89b: 0.88

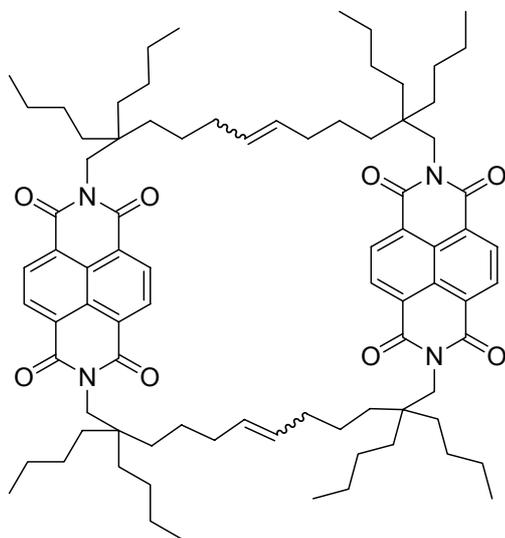
$\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491\text{m}} = 0.0154$ cm^{-1} , Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (DEI⁺/70 eV):

89a: m/z (%): 1220 (< 1) [M^+], 1182 (< 1) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_4$], 1138 (< 1) [$M^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7$], 443 (18) [$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$], 404 (85) [$M^+ - \text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$], 391 (100) [$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$].

89b: m/z (%): 1220 (1) [M^+], 1138 (1) [$M^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7$], 443 (20) [$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$], 404 (82) [$M^+ - \text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$], 391 (100) [$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$].

13.6 Syntheseversuch von 2,7-Bis-{2,7-bis-([2,2,11,11-tetrabutyl-dodec-6-en-12-yl]yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon} benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (92)



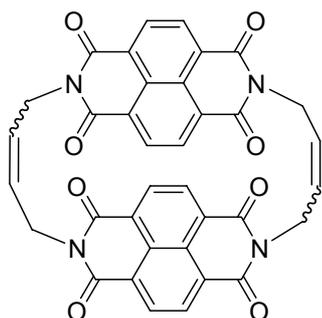
Allgemeine Arbeitsvorschrift XI;

200 mg (0.293 μmol) 2,7-Bis-(2,2-dibutylhept-6-enyl)benzo[*lmn*][3,8]-phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon **93**; 28 mg (44 μmol ; 15 Mol%) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation; 100 mL THF; 18 h bei Raumtemperatur rühren.

Nach dem Ausfällen wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der keine Produktbildung belegte.

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 1281 (26), 835 (4), 766 (8), 653 (21), 600 (33), 419 (2), 405 (49), 281 (95), 268 (87), 181 (41), 137 (28), 111 (41), 97 (66), 69 (100), 55 (81).

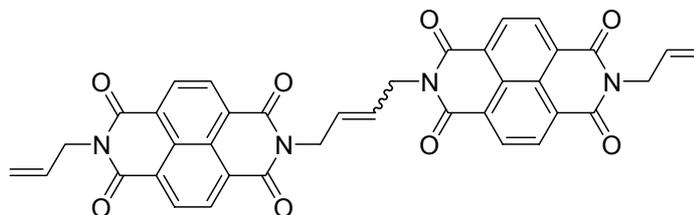
13.7 Syntheseversuch von 2,7-Bis-{2,7-bis-(but-2-enyl-4-yl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon} benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (94a)



Allgemeine Arbeitsvorschrift XI;

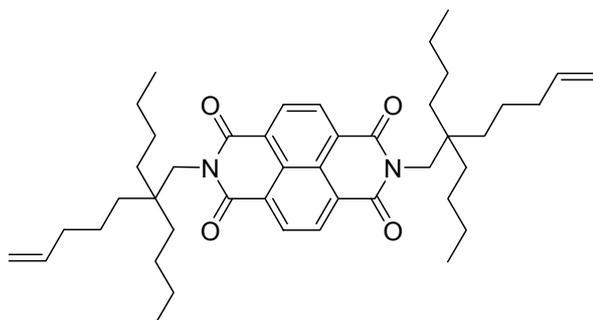
100 mg (0.289 mmol) 2,7-Diallyl-benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon **92**; 48 mg (56 μmol ; 20 Mol%) Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation; 100 mL THF; 18 h bei Raumtemperatur rühren.

Nach dem Ausfällen wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der die Bildung des offenen zweikernigen Naphthalins **94b** belegte.



MS: (DEI+/70 eV): m/z (%): 664 (7) [M^+], 358 (100) [$M^+ - \text{C}_{17}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4$], 345 (7) [$M^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$], 292 (5) [$M^+ - \text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{C}_2\text{H}_3$], 264 (8) [$M^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{C}_3\text{H}_5$].

14 Synthesen von Naphthalinmono- und bisimiden

14.1 2,7-Bis-(2,2-dibutylhept-6-enyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (91)

397 mg (1.48 mmol)

Isochromeno[6,5,4-def]isochromen-1,3,6,8-tetraon werden zusammen mit 1.00 g (4.44 mmol) 2,2-Dibutylhept-6-enylamin in 25 mL DMF suspendiert und unter Rühren

6 h unter Rückfluss auf 175 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden dem Reaktionsgemisch 150 mL 2 M Salzsäure zugesetzt und der entstehende Niederschlag 120 Minuten gealtert. Der braune Feststoff wird über eine D4-Mikrofilternutsche abgesaugt, mit reichlich Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid und Phosphor(V)oxid getrocknet. Zur Reinigung wird das Produkt über 500 mL feines Kieselgel (Glassäule 500 × 44 mm) mit Toluol eluiert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute: 634 mg (63 %) farbloses Pulver

Schmelzpunkt: 118 °C

R_f -Wert (Kieselgel, Toluol) = 0.58

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2928.2 (s), 2859.8 (m), 1708.6 (m), 1669.2 (vs), 1579.0 (w), 1558.7 (w), 1540.3 (w), 1506.6 (w), 1455.8 (m), 1374.9 (w), 1326.7 (s), 1243.1 (m), 906.9 (w), 773.7 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, 4 × CH_3), 1.22-1.33 (m, 28 H, 14 × CH_2), 1.40-1.46 (m, 2 H, CH_2), 2.00 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 2 H, $\text{C}_q\text{-CH}_2$), 4.23 (s, 2 H, N-CH_2), 4.89-4.91 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 4.95-4.99 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.77-5.83 (m, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.73 ppm (s, 4 H, 4 × $\text{CH}_{\text{Naphthalin}}$).

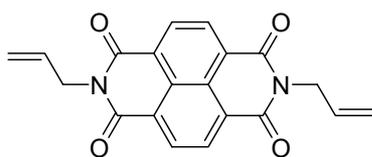
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.4, 23.2, 23.9, 25.9, 35.0, 36.0, 36.1, 41.0, 46.0, 114.5, 126.8, 127.0, 131.2, 139.3, 164.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 343.2 (0.57), 360.4 (0.87), 381.4 \text{ nm} (1.00)$.

HMRS ($\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_9$): Ber. m/z: 682.4710;
Gef. m/z: 682.4734.

$\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$ (683.0): Ber. C 77.38, H 9.15, N 4.10;
Gef. C 77.28, H 9.38, N 4.04.

14.2 2,7-Diallyl-benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (93)



12.5 g (46.6 mmol) Isochromeno[6,5,4-def]isochromen-1,3,6,8-tetraon werden in einer Lösung aus 200 mL Allylamin und 300 mL entgastem bidestilliertem Wasser gelöst und das

Gemisch 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird 120 Minuten gealtert, über eine D4-Mikrofilternutsche abgesaugt und über Nacht im Vakuumexsikkator getrocknet. Zur Reinigung wird das Produkt über 300 mL Aluminiumoxid (Glassäule 400 × 44 mm) mit Dichlormethan eluiert und im Vakuumexsikkator getrocknet. Allgemeine Arbeitsvorschrift XII zur Kristallisation.

Ausbeute: 14.9 g (91 %) hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 266 °C

R_f -Wert (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.13

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3091.2$ (w), 1703.2 (s), 1658.3 (vs), 1578.9 (m), 1515.4 (w), 1451.5 (m), 1424.1 (w), 1374.6 (m), 1349.5 (m), 1332.8 (vs), 1240.0 (vs), 1216.7 (m), 1186.7 (m), 1128.0 (w), 1116.0 (w), 1090.1 (w), 989.6 (m),

932.4 (m), 882.1 (m), 825.9 (w), 807.5 (w), 786.4 (vs), 754.6 (m),
730.1 (w), 719.1 (m), 679.5 (m), 666.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 4.83 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 4 H, $2 \times$
N- CH_2), 5.25-5.27 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.35-5.38 (m, 2 H, $\text{CH}_{2,\text{olefin}}$), 5.96-
6.03 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{olefin}}$), 8.78 ppm (s, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Naphthalin}}$).

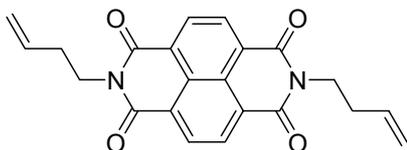
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 42.9, 118.5, 126.7, 126.8, 131.1,
131.5, 162.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 342.4 (0.45), 360.2 (0.79), 380.6 nm (1.00).

MS: ($\text{DEI}^+/70$ eV): m/z (%): 346 (36) [M^+], 331 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (346.3): Ber. C 69.36, H 4.07, N 8.09;
Gef. C 69.35, H 4.04, N 8.04.

14.3 2,7-Di-but-3-enylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon (95)



312 mg (1.16 mmol) Isochromeno[6,5,4-
def]isochromen-1,3,6,8-tetraon werden zusammen
mit 500 mg (4.65 mmol) But-3-enylamin
Hydrochlorid und 601 mg (4.65 mmol)

destilliertem Diisopropylethylamin in 25 mL entgastem Wasser
suspendiert und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird dreimal mit je 50
mL Chloroform extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat
getrocknet und vom Lösungsmittel unter reduziertem Druck befreit. Man
erhält eine geringe Menge eines gelben Öls.

Ausbeute: < 1 %

R_f -Wert (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.44

D. Experimenteller Teil

MS: (DEI⁺/70 eV): *m/z* (%): 374 (46) [*M*⁺], 333 (100) [*M*⁺ - C₃H₅], 280 (52) [*M*⁺ - C₄H₇ - C₃H₅], 249 (20) [*M*⁺ - C₆H₇NO₂].

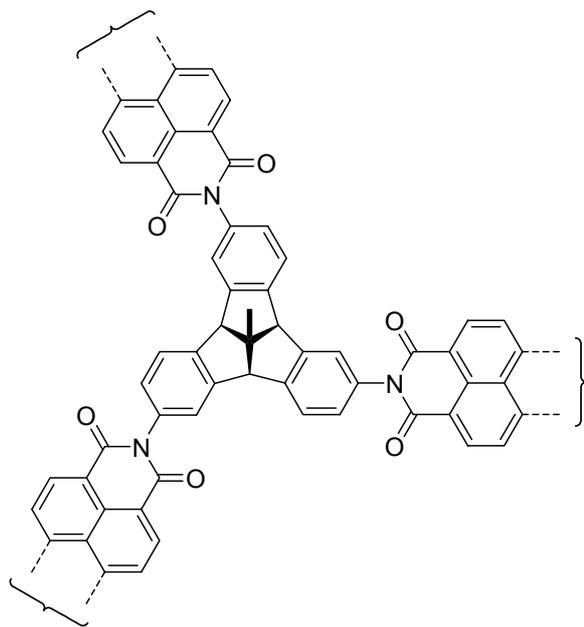
15 Synthese von „kartesisch-orientierten“ Chromophoren

15.1 2,2',2''-(4b,8b,12b,12d-tetrahydro-12d-methyldibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden-2,6,10-triyl)tris-{9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (99a) und 2,2',2''-(4b,8b,12b,12d-tetrahydro-12d-methyldibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden-2,6,11-triyl)tris-{9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (100a)

Allgemeine Arbeitsvorschrift VI;

200 mg (0.349 mmol) 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon; 26 mg (77 μ mol) 2,6,10-Triamino - 4b,8b,12b,12d - tetrahydro - 12d-methyldi-benzo [2,3:4,5]-pentaleno[1,6-ab]inden; 1.0 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat; 15 mL Ethanol; 80 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL grobes Kieselgel (CHCl₃/EtOH 40:1) und anschließend über 1000 mL feines Kieselgel (CHCl₃/EtOH 20:1).

99a:



XLIII

Ausbeute: 9 mg (4 %) rotes Pulver

R_f -Wert (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.08

^{XLIII} Vollständige Struktur siehe Abbildung 117, S. 103

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 18 H, $6 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.36 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 1.81-1.92 (m, 9 H, $3 \times \beta\text{-CH}_2 + \text{CH}_3_{\text{Inden}}$), 2.20-2.29 (m, 6 H, $3 \times \beta\text{-CH}_2$), 4.69 (s, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{Inden}}$), 5.15-5.22 (m, 3 H, $3 \times \alpha\text{-CH}$), 7.21-7.24 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.51 (s, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.61-7.63 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.66-8.76 ppm (m, 24 H, $24 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 14.2, 22.8, 27.2, 29.4, 29.9, 32.0, 32.6, 55.0, 63.6, 105.0, 123.3, 123.5, 123.5, 123.7, 132.2, 134.7, 135.3, 145.9, 146.4, 163.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E) = 459.4 (0.21), 490.8 (0.59), 528.2 \text{ nm} (1.00)$.

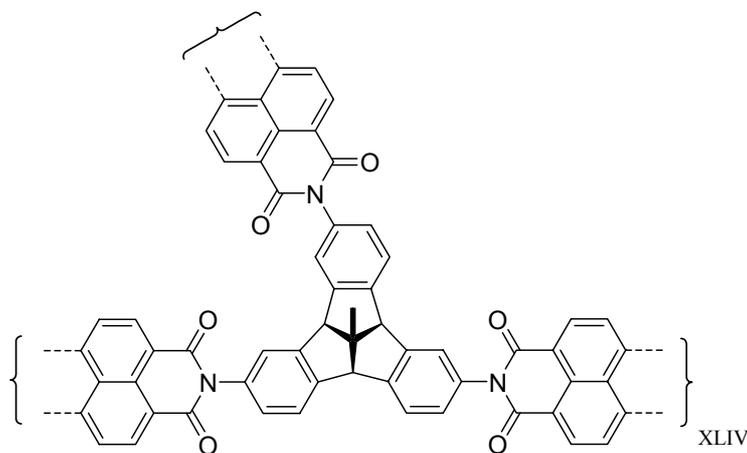
Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I) = 536.3 (1.00), 579.3 (0.48), 626.0 \text{ nm} (0.11)$.

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

$\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}, E_{490 \text{ nm}} = 0.0147 \text{ cm}^{-1}$, Referenz: **S-13** mit 1.00.

GPC: Flow Rate: 2.00 ml/min
 Temp.: 40 °C
 Mp: 2674
 PD: 1.0399

100a:



^{XLIV} Vollständige Struktur siehe Abbildung 117, S. 103

Ausbeute: 28 mg (12 %) rotes Pulver

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 60:1) = 0.05

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.78-0.89 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.17-1.35 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.82-1.91 (m, 9 H, 3 \times β - CH_2 + CH_3 , Inden), 2.17-2.23 (m, 6 H, 3 \times CH_2), 4.67 (s, 1 H, CH_{Inden}), 4.70 (s, 1 H, CH_{Inden}), 4.76 (s, 1 H, CH_{Inden}), 5.12-5.22 (m, 3 H, 3 \times α -CH), 7.16 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.40-7.43 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.50 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.58 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.79-7.82 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.40-8.69 ppm (m, 24 H, 24 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.2, 14.3, 22.7, 22.8, 27.1, 27.2, 27.9, 29.4, 29.5, 29.9, 31.9, 32.0, 32.5, 55.1, 105.0, 123.2, 123.6, 131.7, 134.6, 134.7, 145.8, 146.0, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 458.1 (53100), 489.4 (143700), 526.6 nm (223000).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 536.3 (1.00), 578.5 (0.52), 626.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm}}$ = 0.0191 cm^{-1} , Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS (FAB+) m/z (%): 2006 (0.8) [M^+].

GPC: Flow Rate: 2.00 ml/min

Temp.: 40 °C

Mp: 2195

PD: 1.0272

Isomerengemisch:

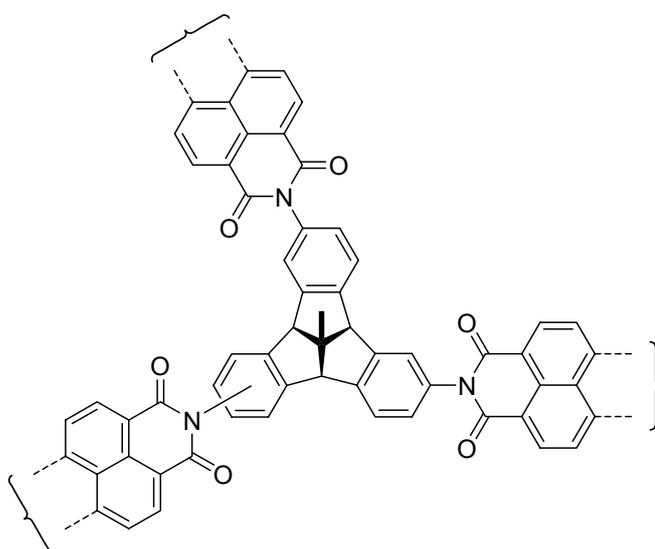
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072 (w), 2922.6 (s), 2853.2 (m), 1697.2 (s), 1655.5 (vs), 1593.1 (s), 1577.8 (m), 1505.4 (w), 1487.5 (w), 1454.8 (w), 1432.0 (w),

1404.7 (m), 1337.2 (vs), 1249.8 (m), 1172.3 (m), 1135.6 (w), 1119.9 (w), 1107.3 (w), 964.0 (w), 851.2 (w), 829.9 (w), 809.2 (m), 789.8 (w), 744.7 (m), 640.0 cm⁻¹ (w).

MS: (FAB+): *m/z* (%): 2006 (3) [*M*⁺].

GPC: Flow Rate: 2.00 ml/min
 Temp.: 40 °C
 Mp: 2605
 PD: 1.1685

15.2 2,2',2''-(4b,8b,12b,12d-tetrahydro-12d-methyldibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden-2,6,11-triyl)tris-{9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (99b) und 2,2',2''-(4b,8b,12b,12d-tetrahydro-12d-methyldibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden-2,6,10-triyl)tris-{9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (100b)}



XLV
 Allgemeine
 Arbeitsvorschrift VI;
 155 mg (0.236 mmol) 9-(1-
 Octylnonyl) - 2 - benzo-
 pyrano-[6',5',4' : 10,5,6]
 anthra [2,1,9 - def]
 isochinolin - 1,3,8,10 -
 tetraon; 19 mg (53 μmol)
 2,6,10-Triamino-
 (4b,8b,12b,12d - tetra-hydro-
 12d-methyldibenzo-[2,3: 4,5]

pentaleno [1,6 -ab]inden; 1.0 g Imidazol; Spatelspitze Zinkacetat Dihydrat;
 5 mL Ethanol; 35 mL 2 M Salzsäure; Chromatographie über 800 mL
 grobes Kieselgel (CHCl₃/EtOH 40:1) und anschließend über 1000 mL
 feines Kieselgel (CHCl₃/EtOH 40:1).

Ausbeute: 14 mg (12 %) dunkelrotes Pulver

^{XLV} Vollständige Struktur siehe Abbildung 117, S. 103

R_f -Wert (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 40:1) = 0.10

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068.6 (w), 2921.4 (vs), 2851.8 (s), 1697.9 (s), 1655.9 (vs), 1593.0 (s), 1577.4 (m), 1505.0 (w), 1488.2 (w), 1454.9 (w), 1431.9 (w), 1404.0 (m), 1338.3 (vs), 1253.8 (m), 1194.5 (w), 1173.0 (w), 1088.8 (w), 1017.2 (w), 964.2 (w), 851.3 (w), 808.6 (m), 793.7 (m), 744.4 (m), 662.2 (w), 643.1 (w), 634.0 (w), 615.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.78-0.84 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.16-1.28 (m, 84 H, 42 \times CH_2), 1.85-1.97 (m, 9 H, 3 \times β - CH_2 + CH_3 , Inden), 2.17-2.29 (m, 6 H, 3 \times β - CH_2), 4.69-4.78 (m, 3 H, 3 \times CH_{Inden}), 5.09-5.20 (m, 3 H, 3 \times α -CH), 7.11-7.13 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.46-7.64 (m, 6 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.93-8.68 ppm (m, 26 H, 24 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$ + 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.3, 22.8, 27.1, 27.4, 27.9, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 32.0, 32.1, 32.4, 55.0, 55.1, 62.8, 63.5, 63.7, 122.9, 123.4, 124.2, 124.6, 124.8, 125.1, 125.8, 126.0, 126.4, 128.8, 129.1, 129.2, 129.3, 129.6, 131.2, 131.8, 134.3, 134.5, 134.8, 145.8, 146.1, 146.2, 146.3, 146.6, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 459.2 (0.24), 490.0 (0.64), 527.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I) = 535.5 (1.00), 578.0 (0.53), 626.0 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute: 1.00

λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm}}$ = 0.0281 cm^{-1} , Referenz: **S-13** mit 1.00.

MS: (FAB+): m/z (%): 2258 (0.2) [M^+].

GPC: Flow Rate: 2.00 ml/min

Temp.: 40 °C

Mp: 5665

PD: 1.1111

E.ANHANG

E.1 Ergänzende Kristallographische Daten

1 2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon 23d

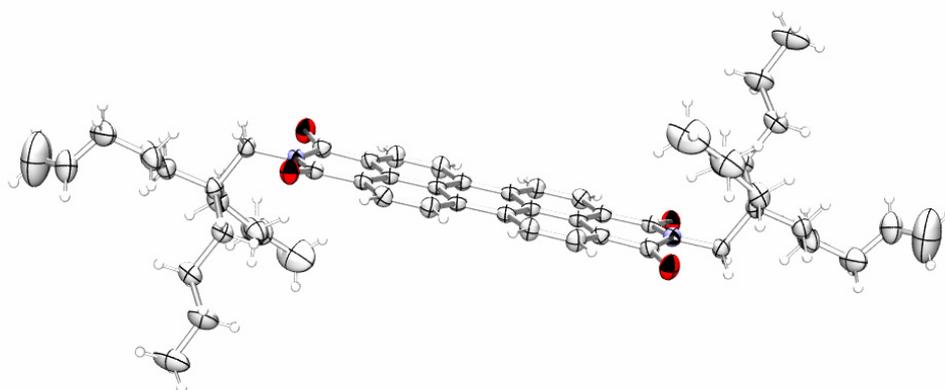


Tabelle 7: Kristallographische Daten von 2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon

| | 23d |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₅₄ H ₆₆ N ₂ O ₄ |
| M_r /g mol ⁻¹ | 807.09 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> /Å | 16.7501(5) |
| <i>b</i> /Å | 10.2464(3) |
| <i>c</i> /Å | 14.6525(4) |
| α /° | 90 |
| β /° | 114.4905(12) |
| γ /° | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 2288.53(11) |
| <i>Z</i> | 2 |
| ρ /g cm ⁻³ | 1.171 |
| μ /mm ⁻¹ | 0.073 |
| Kristallgröße/mm | 0.03 × 0.12 × 0.28 |
| Temperatur/K | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α |
| Anode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 3025 |
| θ -Bereich/° | 3.17–25.08 |

Tabelle 7: Fortsetzung

| | |
|-------------------------------------|------------------|
| Reflexe für Metrik | 4260 |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| Transmissionsfaktoren | Nicht bekannt |
| Reflexe gemessen | 7499 |
| unabh. Reflexe | 4046 |
| R_{int} | 0.0310 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0454 |
| Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ | 3010 |
| x, y (Wichtung) | 0.0786, 0.6535 |
| Verfeinerung | [a] |
| Extinktionsparameter | Nicht verfeinert |
| Flack-Parameter | – |
| Parameter | 271 |
| <i>restraints</i> | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0535 |
| $R_w(F^2)$ | 0.1571 |
| S | 1.062 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 |
| max. Restdichte/e \AA^{-3} | 0.240 |
| min. Restdichte/e \AA^{-3} | –0.237 |

[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde rechnerisch bestimmt; die Temperaturparameter U_{iso} sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 23d; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|--------------|-----------------|
| O1 | 0.05752(8) | 0.45087(12) | 0.17704(9) | 0.0405(4) |
| O2 | 0.18535(9) | 0.50314(12) | -0.03927(10) | 0.0450(5) |
| N1 | 0.13397(9) | 0.48240(14) | 0.08176(10) | 0.0325(4) |
| C1 | 0.07782(11) | 0.52445(17) | 0.12432(12) | 0.0318(5) |
| C2 | 0.04431(11) | 0.65875(16) | 0.10361(12) | 0.0308(5) |
| C3 | 0.06456(11) | 0.73907(16) | 0.03780(12) | 0.0292(5) |
| C4 | 0.11642(11) | 0.68956(17) | -0.00962(12) | 0.0315(5) |
| C5 | 0.14790(11) | 0.55316(17) | 0.00737(13) | 0.0345(5) |
| C6 | -0.00698(11) | 0.70692(17) | 0.14902(12) | 0.0342(6) |
| C7 | -0.03867(12) | 0.83421(17) | 0.13126(13) | 0.0344(6) |
| C8 | -0.02062(11) | 0.91695(16) | 0.06712(12) | 0.0295(5) |
| C9 | 0.03216(11) | 0.86919(16) | 0.01880(12) | 0.0292(5) |
| C10 | 0.05398(11) | 0.94900(17) | -0.04759(12) | 0.0306(5) |
| C11 | 0.10629(12) | 0.89654(18) | -0.09090(13) | 0.0363(6) |
| C12 | 0.13673(12) | 0.76847(18) | -0.07274(13) | 0.0374(6) |

Tabelle 8: Fortsetzung

| | | | | |
|-----|-------------|-------------|-------------|------------|
| C13 | 0.16670(12) | 0.34673(17) | 0.10250(13) | 0.0357(5) |
| C14 | 0.25601(12) | 0.32399(18) | 0.19233(13) | 0.0367(6) |
| C15 | 0.26352(13) | 0.17305(19) | 0.20471(15) | 0.0453(7) |
| C16 | 0.20005(15) | 0.1027(2) | 0.23793(19) | 0.0595(8) |
| C17 | 0.21092(18) | -0.0449(2) | 0.24240(18) | 0.0687(9) |
| C18 | 0.29321(18) | -0.0902(2) | 0.3220(2) | 0.0696(9) |
| C19 | 0.3481(4) | -0.1660(4) | 0.3115(5) | 0.162(3) |
| C20 | 0.25890(12) | 0.3896(2) | 0.28845(13) | 0.0408(6) |
| C21 | 0.34169(13) | 0.3649(2) | 0.38403(14) | 0.0495(7) |
| C22 | 0.34234(17) | 0.4429(3) | 0.47230(16) | 0.0686(9) |
| C23 | 0.42439(18) | 0.4217(3) | 0.56808(18) | 0.0851(13) |
| C24 | 0.33237(13) | 0.3686(2) | 0.16730(16) | 0.0468(7) |
| C25 | 0.35558(14) | 0.5119(2) | 0.17443(17) | 0.0563(8) |
| C26 | 0.42284(18) | 0.5394(3) | 0.1310(2) | 0.0807(10) |
| C27 | 0.4408(2) | 0.6823(4) | 0.1254(3) | 0.1210(17) |

Tabelle 9: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 23d; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^l_b)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| O1 | 0.0457(8) | 0.0376(7) | 0.0436(7) | 0.0086(6) | 0.0239(6) | 0.0022(6) |
| O2 | 0.0599(9) | 0.0416(8) | 0.0447(8) | 0.0017(6) | 0.0329(7) | 0.0110(6) |
| N1 | 0.0353(8) | 0.0318(8) | 0.0303(7) | 0.0008(6) | 0.0136(6) | 0.0020(6) |
| C1 | 0.0320(9) | 0.0353(10) | 0.0268(8) | -0.0010(7) | 0.0108(7) | -0.0019(7) |
| C2 | 0.0326(9) | 0.0341(9) | 0.0255(8) | -0.0009(7) | 0.0118(7) | -0.0014(7) |
| C3 | 0.0307(9) | 0.0327(9) | 0.0238(8) | -0.0031(7) | 0.0110(7) | -0.0021(7) |
| C4 | 0.0337(9) | 0.0343(10) | 0.0273(9) | -0.0013(7) | 0.0133(7) | 0.0008(7) |
| C5 | 0.0367(9) | 0.0373(10) | 0.0301(9) | -0.0005(7) | 0.0145(8) | 0.0019(8) |
| C6 | 0.0395(10) | 0.0370(10) | 0.0307(9) | 0.0035(7) | 0.0190(8) | -0.0009(8) |
| C7 | 0.0405(10) | 0.0367(10) | 0.0319(9) | 0.0004(7) | 0.0209(8) | 0.0020(8) |
| C8 | 0.0313(9) | 0.0335(9) | 0.0244(8) | -0.0024(7) | 0.0123(7) | -0.0019(7) |
| C9 | 0.0313(8) | 0.0333(9) | 0.0236(8) | -0.0028(7) | 0.0120(7) | -0.0019(7) |
| C10 | 0.0326(9) | 0.0346(9) | 0.0254(8) | -0.0012(7) | 0.0129(7) | -0.0015(7) |
| C11 | 0.0447(10) | 0.0372(10) | 0.0351(10) | 0.0042(8) | 0.0246(8) | 0.0033(8) |
| C12 | 0.0432(10) | 0.0403(10) | 0.0370(10) | 0.0002(8) | 0.0248(8) | 0.0051(8) |
| C13 | 0.0428(10) | 0.0318(9) | 0.0332(9) | 0.0003(7) | 0.0164(8) | 0.0043(8) |
| C14 | 0.0370(10) | 0.0390(10) | 0.0363(10) | 0.0038(8) | 0.0174(8) | 0.0057(8) |
| C15 | 0.0487(11) | 0.0441(12) | 0.0411(11) | 0.0045(9) | 0.0166(9) | 0.0080(9) |
| C16 | 0.0520(13) | 0.0560(14) | 0.0638(14) | 0.0211(11) | 0.0174(11) | -0.0017(10) |
| C17 | 0.0817(18) | 0.0583(15) | 0.0523(14) | 0.0090(11) | 0.0141(13) | -0.0198(13) |
| C18 | 0.0792(18) | 0.0534(14) | 0.0783(17) | 0.0175(13) | 0.0348(14) | 0.0077(13) |
| C19 | 0.196(5) | 0.116(3) | 0.213(6) | 0.039(3) | 0.125(5) | 0.066(3) |
| C20 | 0.0367(10) | 0.0488(11) | 0.0359(10) | -0.0011(8) | 0.0141(8) | 0.0005(8) |
| C21 | 0.0420(11) | 0.0619(13) | 0.0395(11) | 0.0050(9) | 0.0118(9) | -0.0013(10) |
| C22 | 0.0679(15) | 0.0894(19) | 0.0391(12) | -0.0050(12) | 0.0127(11) | -0.0057(13) |
| C23 | 0.0804(19) | 0.122(3) | 0.0393(13) | -0.0005(14) | 0.0113(13) | -0.0337(17) |
| C24 | 0.0412(10) | 0.0557(13) | 0.0464(11) | 0.0090(9) | 0.0210(9) | 0.0049(9) |
| C25 | 0.0433(12) | 0.0623(14) | 0.0555(13) | 0.0124(11) | 0.0126(10) | -0.0075(10) |

Tabelle 9: Fortsetzung

| | | | | | | |
|-----|------------|----------|------------|------------|------------|-------------|
| C26 | 0.0640(16) | 0.102(2) | 0.0730(17) | 0.0149(15) | 0.0254(14) | -0.0255(15) |
| C27 | 0.106(3) | 0.131(3) | 0.116(3) | 0.025(2) | 0.036(2) | -0.061(2) |

^[b] Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlänge und h_i den Reflektionsindices

Tabelle 10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 23d

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|---------|---------|---------|------------------|
| H6 | -0.0209 | 0.6526 | 0.193 | 0.041 |
| H7 | -0.0736 | 0.8653 | 0.1639 | 0.041 |
| H11 | 0.1218 | 0.9495 | -0.1342 | 0.044 |
| H12 | 0.1719 | 0.7354 | -0.1043 | 0.045 |
| H13A | 0.171 | 0.3124 | 0.0415 | 0.043 |
| H13B | 0.1221 | 0.2938 | 0.1136 | 0.043 |
| H15A | 0.2566 | 0.1353 | 0.1397 | 0.054 |
| H15B | 0.3238 | 0.1525 | 0.2538 | 0.054 |
| H16A | 0.2089 | 0.135 | 0.3051 | 0.071 |
| H16B | 0.1393 | 0.1244 | 0.1908 | 0.071 |
| H17A | 0.1613 | -0.0846 | 0.2525 | 0.082 |
| H17B | 0.2079 | -0.0761 | 0.1771 | 0.082 |
| H18 | 0.3065 | -0.0596 | 0.388 | 0.084 |
| H19A | 0.3377 | -0.1992 | 0.247 | 0.194 |
| H19B | 0.3999 | -0.1899 | 0.368 | 0.194 |
| H20A | 0.2524 | 0.4849 | 0.2769 | 0.049 |
| H20B | 0.2077 | 0.359 | 0.2998 | 0.049 |
| H21A | 0.3456 | 0.2708 | 0.4006 | 0.059 |
| H21B | 0.3938 | 0.3885 | 0.372 | 0.059 |
| H22A | 0.2904 | 0.4185 | 0.4844 | 0.082 |
| H22B | 0.3374 | 0.5368 | 0.455 | 0.082 |
| H23A | 0.421 | 0.4746 | 0.6221 | 0.128 |
| H23B | 0.4761 | 0.4475 | 0.5572 | 0.128 |
| H23C | 0.429 | 0.3292 | 0.5868 | 0.128 |
| H24A | 0.3855 | 0.3207 | 0.2122 | 0.056 |
| H24B | 0.3191 | 0.3399 | 0.098 | 0.056 |
| H25A | 0.3799 | 0.5394 | 0.2456 | 0.068 |
| H25B | 0.3018 | 0.5635 | 0.1374 | 0.068 |
| H26A | 0.4785 | 0.495 | 0.1729 | 0.097 |
| H26B | 0.4012 | 0.5017 | 0.0627 | 0.097 |
| H27A | 0.4842 | 0.6932 | 0.0971 | 0.181 |
| H27B | 0.4637 | 0.7201 | 0.1929 | 0.181 |
| H27C | 0.3863 | 0.7268 | 0.0825 | 0.181 |

2 2-Allyl-9-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon 43

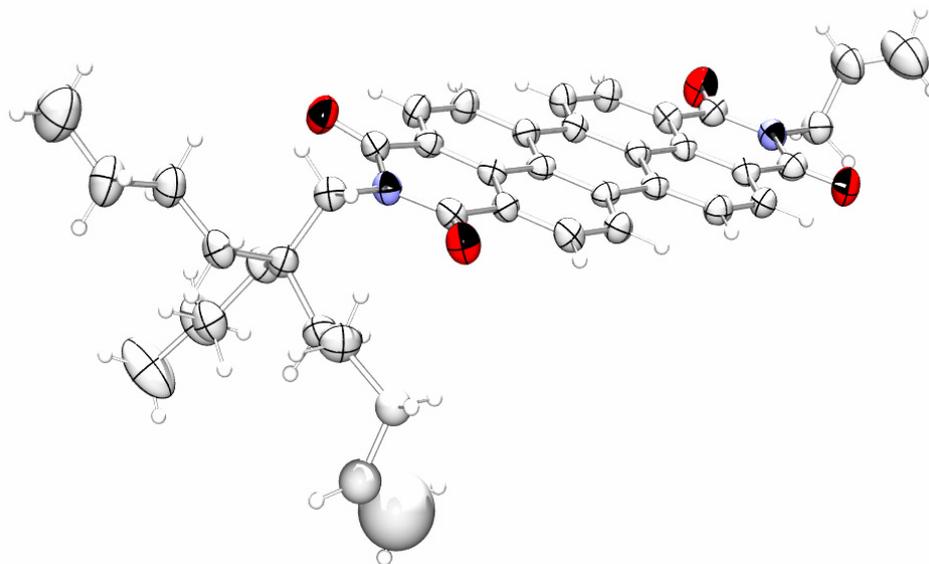


Tabelle 11: Kristallographische Daten von 2-Allyl-9-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon

| 43 | |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₄₂ H ₄₀ N ₂ O ₄ |
| <i>M_r</i> /g mol ⁻¹ | 636.76 |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 1 |
| <i>a</i> /Å | 10.5063(8) |
| <i>b</i> /Å | 10.8857(8) |
| <i>c</i> /Å | 16.0705(12) |
| <i>α</i> /° | 95.966(4) |
| <i>β</i> /° | 94.258(4) |
| <i>γ</i> /° | 114.392(4) |
| <i>V</i> /Å ³ | 1650.9(2) |
| <i>Z</i> | 2 |
| <i>ρ</i> /g cm ⁻³ | 1.281 |
| <i>μ</i> /mm ⁻¹ | 0.082 |
| Kristallgröße/mm | 0.05 × 0.17 × 0.26 |
| Temperatur/K | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α |
| Anode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 3025 |
| Θ -Bereich/° | 3.41–23.50 |

Tabelle 11: Fortsetzung

| | |
|-------------------------------------|------------------|
| Reflexe für Metrik | 11050 |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| Transmissionsfaktoren | Nicht bekannt |
| Reflexe gemessen | 9203 |
| unabh. Reflexe | 4867 |
| R_{int} | 0.0766 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0954 |
| Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ | 2397 |
| x, y (Wichtung) | 0.1275, 0 |
| Verfeinerung | [a] |
| Extinktionsparameter | Nicht verfeinert |
| Flack-Parameter | – |
| Parameter | 427 |
| <i>restraints</i> | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0757 |
| $R_w(F^2)$ | 0.2438 |
| S | 1.009 |
| $\text{shift/error}_{\text{max}}$ | 0.001 |
| max. Restdichte/e \AA^{-3} | 0.476 |
| min. Restdichte/e \AA^{-3} | –0.401 |

[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde rechnerisch bestimmt; die Temperaturparameter U_{iso} sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 43; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------|------------|--------------|-----------------|
| O1 | 0.8429(3) | 0.7654(3) | 0.11861(17) | 0.0495(11) |
| O2 | 0.4486(3) | 0.6658(3) | 0.24648(18) | 0.0525(11) |
| O3 | 0.3543(3) | -0.3009(3) | -0.25216(18) | 0.0558(11) |
| O4 | -0.0240(3) | -0.4120(3) | -0.10785(19) | 0.0588(11) |
| N1 | 0.6571(3) | 0.7120(3) | 0.19356(19) | 0.0374(12) |
| N2 | 0.1633(3) | -0.3558(3) | -0.1813(2) | 0.0426(12) |
| C1 | 0.7299(4) | 0.6800(4) | 0.1320(2) | 0.0381(14) |
| C2 | 0.6660(4) | 0.5403(4) | 0.0840(2) | 0.0343(14) |
| C3 | 0.5320(4) | 0.4449(4) | 0.0979(2) | 0.0312(12) |
| C4 | 0.4584(4) | 0.4848(4) | 0.1569(2) | 0.0349(14) |
| C5 | 0.5167(4) | 0.6241(4) | 0.2027(2) | 0.0394(16) |
| C6 | 0.7371(4) | 0.5023(4) | 0.0256(2) | 0.0396(14) |
| C7 | 0.6772(4) | 0.3720(4) | -0.0203(2) | 0.0386(14) |
| C8 | 0.5470(4) | 0.2753(4) | -0.0093(2) | 0.0314(12) |
| C9 | 0.4716(4) | 0.3113(4) | 0.0524(2) | 0.0334(14) |

Tabelle 12: Fortsetzung

| | | | | |
|------|------------|------------|------------|------------|
| C10 | 0.3366(4) | 0.2171(4) | 0.0673(2) | 0.0352(14) |
| C11 | 0.2683(4) | 0.2614(4) | 0.1261(2) | 0.0424(16) |
| C12 | 0.3282(4) | 0.3933(4) | 0.1698(2) | 0.0426(17) |
| C13 | 0.4825(4) | 0.1379(4) | -0.0575(2) | 0.0323(12) |
| C14 | 0.3483(4) | 0.0434(4) | -0.0418(2) | 0.0326(14) |
| C15 | 0.2747(4) | 0.0794(4) | 0.0208(2) | 0.0344(14) |
| C16 | 0.5471(4) | 0.0963(4) | -0.1194(2) | 0.0380(14) |
| C17 | 0.4864(4) | -0.0347(4) | -0.1654(2) | 0.0390(14) |
| C18 | 0.3578(4) | -0.1278(4) | -0.1502(2) | 0.0356(12) |
| C19 | 0.2863(4) | -0.0909(4) | -0.0876(2) | 0.0328(12) |
| C20 | 0.1563(4) | -0.1858(4) | -0.0722(2) | 0.0380(12) |
| C21 | 0.0881(4) | -0.1497(4) | -0.0104(2) | 0.0408(16) |
| C22 | 0.1470(4) | -0.0194(4) | 0.0347(2) | 0.0406(14) |
| C23 | 0.2952(4) | -0.2658(4) | -0.1987(3) | 0.0420(17) |
| C24 | 0.0897(4) | -0.3255(4) | -0.1200(2) | 0.0426(17) |
| C25 | 0.7178(4) | 0.8509(4) | 0.2417(2) | 0.0407(14) |
| C26 | 0.8041(4) | 0.8695(4) | 0.3281(2) | 0.0389(14) |
| C27 | 0.9449(4) | 0.8624(4) | 0.3165(3) | 0.0455(16) |
| *C28 | 1.0513(4) | 0.9764(5) | 0.2759(3) | 0.0552(12) |
| *C29 | 1.1705(7) | 0.9428(10) | 0.2472(5) | 0.051(2) |
| *C30 | 1.2636(8) | 0.9381(9) | 0.3219(5) | 0.069(3) |
| *C31 | 1.2744(13) | 0.8376(14) | 0.3102(8) | 0.228(5) |
| C32 | 0.8326(4) | 1.0118(4) | 0.3728(3) | 0.0457(17) |
| C33 | 0.7078(5) | 1.0373(5) | 0.4003(3) | 0.0565(17) |
| C34 | 0.7526(5) | 1.1786(5) | 0.4443(3) | 0.067(2) |
| C35 | 0.6282(6) | 1.2131(6) | 0.4669(4) | 0.099(3) |
| C36 | 0.7172(4) | 0.7535(4) | 0.3774(2) | 0.0444(14) |
| C37 | 0.7767(5) | 0.7643(5) | 0.4694(3) | 0.0543(17) |
| C38 | 0.6839(6) | 0.6391(5) | 0.5064(3) | 0.076(2) |
| C39 | 0.7263(7) | 0.6416(6) | 0.5986(3) | 0.108(3) |
| C40 | 0.0983(4) | -0.4945(4) | -0.2307(3) | 0.0489(17) |
| C41 | -0.0002(5) | -0.5022(5) | -0.3043(3) | 0.0671(19) |
| C42 | 0.0140(7) | -0.5275(6) | -0.3808(4) | 0.109(3) |
| *C29 | 1.200(2) | 0.996(3) | 0.2825(16) | 0.094(8) |
| *C30 | 1.179(2) | 0.865(2) | 0.2419(13) | 0.098(8) |
| *C28 | 1.0513(4) | 0.9764(5) | 0.2759(3) | 0.0552(17) |
| *C31 | 1.2744(13) | 0.8376(14) | 0.3102(8) | 0.228(5) |

Tabelle 13: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 43; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b]

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| O1 | 0.0450(18) | 0.0426(19) | 0.0470(18) | 0.0040(15) | 0.0094(14) | 0.0049(16) |
| O2 | 0.0436(18) | 0.047(2) | 0.061(2) | -0.0087(16) | 0.0076(15) | 0.0171(16) |
| O3 | 0.060(2) | 0.055(2) | 0.0518(19) | -0.0026(16) | 0.0151(16) | 0.0250(17) |
| O4 | 0.0478(19) | 0.0393(19) | 0.075(2) | 0.0008(16) | 0.0176(17) | 0.0047(16) |
| N1 | 0.037(2) | 0.032(2) | 0.038(2) | 0.0025(16) | 0.0046(16) | 0.0101(17) |
| N2 | 0.046(2) | 0.038(2) | 0.043(2) | 0.0044(17) | 0.0041(17) | 0.0178(19) |

Tabelle 13: Fortsetzung

| | | | | | | |
|-----|----------|----------|----------|------------|------------|------------|
| C1 | 0.036(2) | 0.039(3) | 0.034(2) | 0.007(2) | 0.0007(19) | 0.011(2) |
| C2 | 0.037(2) | 0.037(3) | 0.030(2) | 0.0076(19) | 0.0056(18) | 0.016(2) |
| C3 | 0.030(2) | 0.029(2) | 0.033(2) | 0.0082(18) | 0.0022(17) | 0.0105(19) |
| C4 | 0.029(2) | 0.038(3) | 0.036(2) | 0.008(2) | 0.0042(18) | 0.012(2) |
| C5 | 0.042(3) | 0.043(3) | 0.034(2) | 0.003(2) | 0.0018(19) | 0.020(2) |
| C6 | 0.036(2) | 0.040(3) | 0.036(2) | 0.010(2) | 0.0066(19) | 0.008(2) |
| C7 | 0.036(2) | 0.044(3) | 0.038(2) | 0.008(2) | 0.0088(19) | 0.018(2) |
| C8 | 0.028(2) | 0.034(2) | 0.035(2) | 0.0110(19) | 0.0061(17) | 0.0141(19) |
| C9 | 0.033(2) | 0.036(3) | 0.034(2) | 0.0114(19) | 0.0044(18) | 0.016(2) |
| C10 | 0.035(2) | 0.041(3) | 0.033(2) | 0.010(2) | 0.0071(18) | 0.018(2) |
| C11 | 0.035(2) | 0.043(3) | 0.047(3) | 0.006(2) | 0.014(2) | 0.013(2) |
| C12 | 0.041(3) | 0.044(3) | 0.045(3) | 0.003(2) | 0.012(2) | 0.020(2) |
| C13 | 0.032(2) | 0.033(2) | 0.033(2) | 0.0086(19) | 0.0044(18) | 0.014(2) |
| C14 | 0.033(2) | 0.037(3) | 0.029(2) | 0.0089(19) | 0.0050(17) | 0.015(2) |
| C15 | 0.034(2) | 0.035(3) | 0.033(2) | 0.0088(19) | 0.0071(18) | 0.012(2) |
| C16 | 0.034(2) | 0.042(3) | 0.040(2) | 0.011(2) | 0.0100(19) | 0.016(2) |
| C17 | 0.038(2) | 0.045(3) | 0.037(2) | 0.006(2) | 0.0088(19) | 0.020(2) |
| C18 | 0.039(2) | 0.033(2) | 0.037(2) | 0.0077(19) | 0.0049(19) | 0.017(2) |
| C19 | 0.037(2) | 0.032(2) | 0.031(2) | 0.0098(19) | 0.0053(18) | 0.015(2) |
| C20 | 0.040(2) | 0.030(2) | 0.038(2) | 0.0069(19) | 0.0029(19) | 0.009(2) |
| C21 | 0.036(2) | 0.037(3) | 0.045(3) | 0.009(2) | 0.014(2) | 0.009(2) |
| C22 | 0.038(2) | 0.038(3) | 0.040(2) | 0.004(2) | 0.0108(19) | 0.010(2) |
| C23 | 0.045(3) | 0.041(3) | 0.043(3) | 0.010(2) | 0.007(2) | 0.020(2) |
| C24 | 0.044(3) | 0.042(3) | 0.045(3) | 0.010(2) | 0.009(2) | 0.020(2) |
| C25 | 0.041(2) | 0.037(3) | 0.043(2) | 0.008(2) | 0.0060(19) | 0.015(2) |
| C26 | 0.032(2) | 0.037(3) | 0.043(2) | 0.002(2) | 0.0048(18) | 0.011(2) |
| C27 | 0.036(2) | 0.051(3) | 0.048(3) | 0.007(2) | 0.0056(19) | 0.017(2) |
| C32 | 0.046(3) | 0.037(3) | 0.045(3) | 0.002(2) | 0.003(2) | 0.010(2) |
| C33 | 0.060(3) | 0.049(3) | 0.056(3) | -0.003(2) | 0.008(2) | 0.021(3) |
| C34 | 0.084(4) | 0.057(4) | 0.066(3) | 0.006(3) | 0.023(3) | 0.034(3) |
| C35 | 0.103(5) | 0.081(5) | 0.113(5) | 0.000(4) | 0.022(4) | 0.040(4) |
| C36 | 0.042(2) | 0.050(3) | 0.037(2) | 0.015(2) | 0.0071(19) | 0.013(2) |
| C37 | 0.054(3) | 0.047(3) | 0.049(3) | 0.006(2) | 0.006(2) | 0.009(2) |
| C38 | 0.088(4) | 0.062(4) | 0.061(3) | 0.020(3) | 0.010(3) | 0.013(3) |
| C39 | 0.143(6) | 0.072(4) | 0.069(4) | 0.034(3) | -0.009(4) | 0.005(4) |
| C40 | 0.049(3) | 0.043(3) | 0.053(3) | 0.004(2) | 0.003(2) | 0.019(2) |
| C41 | 0.081(4) | 0.055(3) | 0.055(3) | -0.009(3) | -0.006(3) | 0.025(3) |
| C42 | 0.146(6) | 0.084(5) | 0.087(5) | 0.004(4) | -0.016(4) | 0.045(5) |
| C28 | 0.043(3) | 0.055(3) | 0.064(3) | 0.016(2) | 0.010(2) | 0.015(2) |

^[b] Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlänge und h_i den Reflektionsindices

Tabelle 14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 43

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|--------|---------|---------|------------------|
| H6 | 0.8278 | 0.5655 | 0.0165 | 0.047 |
| H7 | 0.728 | 0.3486 | -0.0608 | 0.047 |
| H21 | 0.0002 | -0.2148 | 0.0011 | 0.049 |
| H22 | 0.0978 | 0.0029 | 0.0767 | 0.048 |

Tabelle 14: Fortsetzung

| | | | | |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| H25A | 0.64 | 0.8775 | 0.2511 | 0.049 |
| H11 | 0.178 | 0.1996 | 0.1367 | 0.051 |
| H12 | 0.278 | 0.4202 | 0.2092 | 0.052 |
| H16 | 0.6361 | 0.1593 | -0.131 | 0.046 |
| H17 | 0.5342 | -0.0594 | -0.2073 | 0.046 |
| *H28B | 1.0923 | 1.0615 | 0.317 | 0.066 |
| *H29A | 1.1298 | 0.8534 | 0.2103 | 0.061 |
| *H29B | 1.2278 | 1.0128 | 0.2141 | 0.061 |
| *H30 | 1.3057 | 1.0064 | 0.37 | 0.083 |
| *H31A | 1.228 | 0.7756 | 0.2599 | 0.274 |
| *H31B | 1.3296 | 0.8162 | 0.3507 | 0.274 |
| H32A | 0.9014 | 1.0327 | 0.4237 | 0.055 |
| H32B | 0.8791 | 1.0784 | 0.3349 | 0.055 |
| H33A | 0.6394 | 1.021 | 0.3499 | 0.068 |
| H33B | 0.6596 | 0.9717 | 0.4384 | 0.068 |
| H34A | 0.8082 | 1.2437 | 0.4078 | 0.081 |
| H34B | 0.8151 | 1.1919 | 0.4968 | 0.081 |
| H35A | 0.6655 | 1.3075 | 0.4952 | 0.149 |
| H35B | 0.5741 | 1.1513 | 0.5045 | 0.149 |
| H35C | 0.5666 | 1.2023 | 0.4151 | 0.149 |
| H37A | 0.8739 | 0.7711 | 0.4719 | 0.065 |
| H37B | 0.7802 | 0.8476 | 0.5028 | 0.065 |
| H38A | 0.5857 | 0.6296 | 0.499 | 0.091 |
| H38B | 0.6853 | 0.5574 | 0.4739 | 0.091 |
| H39A | 0.6621 | 0.5572 | 0.617 | 0.162 |
| H39B | 0.7215 | 0.7199 | 0.632 | 0.162 |
| H39C | 0.8229 | 0.6493 | 0.6068 | 0.162 |
| H40A | 0.0466 | -0.5612 | -0.1941 | 0.059 |
| H40B | 0.1731 | -0.5186 | -0.2506 | 0.059 |
| H41 | -0.0804 | -0.4869 | -0.293 | 0.081 |
| H42A | 0.0927 | -0.5434 | -0.3947 | 0.131 |
| H42B | -0.0542 | -0.5306 | -0.4242 | 0.131 |
| H25B | 0.7796 | 0.9145 | 0.2067 | 0.049 |
| H27A | 0.9903 | 0.862 | 0.3726 | 0.055 |
| H27B | 0.9242 | 0.7742 | 0.2817 | 0.055 |
| *H28A | 1.0014 | 0.993 | 0.2266 | 0.066 |
| *H28C | 1.0157 | 0.9608 | 0.2152 | 0.066 |
| *H28D | 1.0506 | 1.0634 | 0.3006 | 0.066 |
| *H29C | 1.2578 | 1.0702 | 0.2519 | 0.113 |
| *H29D | 1.2436 | 1.0146 | 0.3419 | 0.113 |
| *H30A | 1.1256 | 0.8121 | 0.1903 | 0.118 |
| *H31C | 1.3212 | 0.9036 | 0.3588 | 0.274 |
| *H31D | 1.2852 | 0.7549 | 0.3031 | 0.274 |

3 2-Phenylisoindol-1,3-dion 67

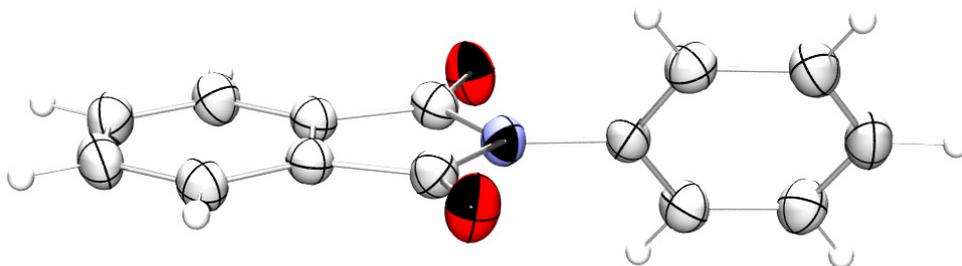


Tabelle 15: Kristallographische Daten von 2-Phenylisoindol-1,3-dion

| | 67 |
|-----------------------------|------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₄ H ₉ NO ₂ |
| M_r /g mol ⁻¹ | 223.22 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | <i>P bca</i> |
| $a/\text{Å}$ | 11.6227(2) |
| $b/\text{Å}$ | 7.54680(10) |
| $c/\text{Å}$ | 23.6974(4) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 90 |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 2078.60(6) |
| Z | 8 |
| $\rho/\text{g cm}^{-3}$ | 1.427 |
| μ/mm^{-1} | 0.097 |
| Kristallgröße/mm | 0.04 × 0.14 × 0.28 |
| Temperatur/K | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α |
| Anode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 3025 |
| θ -Bereich/ $^\circ$ | 3.33–26.07 |
| Reflexe für Metrik | 33647 |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| Transmissionsfaktoren | Nicht bekannt |
| Reflexe gemessen | 3787 |
| unabh. Reflexe | 2051 |
| R_{int} | 0.0179 |

Tabelle 15: Fortsetzung

| | |
|-------------------------------------|------------------|
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0234 |
| Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ | 1610 |
| x, y (Wichtung) | 0.0466, 0.5102 |
| Verfeinerung | [a] |
| Extinktionsparameter | Nicht verfeinert |
| Flack-Parameter | – |
| Parameter | 190 |
| <i>restraints</i> | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0345 |
| $R_w(F^2)$ | 0.0941 |
| S | 1.037 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 |
| max. Restdichte/e \AA^{-3} | 0.147 |
| min. Restdichte/e \AA^{-3} | –0.169 |

[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde rechnerisch bestimmt; die Temperaturparameter U_{iso} sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 67; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|------------|-----------------|
| O1 | -0.05774(9) | 0.79551(14) | 0.39182(4) | 0.0429(4) |
| O2 | 0.28201(8) | 0.49433(14) | 0.41048(4) | 0.0433(3) |
| N | 0.11194(9) | 0.63474(14) | 0.38599(4) | 0.0307(3) |
| C1 | 0.12026(11) | 0.61641(16) | 0.32592(5) | 0.0301(4) |
| C2 | 0.21633(12) | 0.67959(19) | 0.29806(6) | 0.0354(4) |
| C3 | 0.22449(13) | 0.6559(2) | 0.24018(6) | 0.0395(5) |
| C4 | 0.13759(14) | 0.57180(19) | 0.21089(6) | 0.0396(5) |
| C5 | 0.04095(14) | 0.5123(2) | 0.23894(6) | 0.0407(5) |
| C6 | 0.03209(13) | 0.53369(19) | 0.29682(6) | 0.0363(5) |
| C7 | 0.02345(11) | 0.72549(18) | 0.41437(6) | 0.0317(4) |
| C8 | 0.05212(11) | 0.71398(17) | 0.47529(5) | 0.0306(4) |
| C9 | -0.00560(13) | 0.77816(19) | 0.52177(6) | 0.0357(5) |
| C10 | 0.04313(13) | 0.7477(2) | 0.57444(6) | 0.0382(5) |
| C11 | 0.14546(13) | 0.6550(2) | 0.57987(6) | 0.0379(5) |
| C12 | 0.20298(13) | 0.58914(19) | 0.53289(6) | 0.0353(5) |
| C13 | 0.15437(12) | 0.62175(17) | 0.48071(5) | 0.0304(4) |
| C14 | 0.19541(12) | 0.57243(17) | 0.42363(6) | 0.0316(4) |

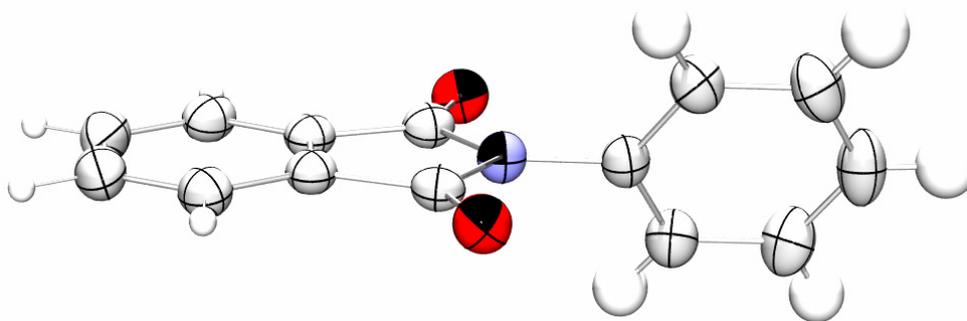
Tabelle 17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 67; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b]

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| O1 | 0.0380(6) | 0.0535(7) | 0.0371(6) | 0.0056(5) | -0.0025(4) | 0.0115(5) |
| O2 | 0.0422(6) | 0.0486(6) | 0.0391(6) | -0.0040(5) | -0.0037(4) | 0.0155(5) |
| N | 0.0323(6) | 0.0315(6) | 0.0283(6) | 0.0001(5) | -0.0028(5) | 0.0013(5) |
| C1 | 0.0356(7) | 0.0272(7) | 0.0276(7) | 0.0007(5) | -0.0026(6) | 0.0028(6) |
| C2 | 0.0359(8) | 0.0334(7) | 0.0370(8) | -0.0012(6) | -0.0021(6) | -0.0041(6) |
| C3 | 0.0443(9) | 0.0376(8) | 0.0365(8) | 0.0021(6) | 0.0064(7) | 0.0004(7) |
| C4 | 0.0513(9) | 0.0372(8) | 0.0304(8) | -0.0006(6) | -0.0010(7) | 0.0069(7) |
| C5 | 0.0462(9) | 0.0399(8) | 0.0361(8) | -0.0031(6) | -0.0087(7) | -0.0037(7) |
| C6 | 0.0358(8) | 0.0376(8) | 0.0354(8) | 0.0029(6) | -0.0035(6) | -0.0035(6) |
| C7 | 0.0304(7) | 0.0314(7) | 0.0333(7) | 0.0029(6) | -0.0008(6) | -0.0016(6) |
| C8 | 0.0314(7) | 0.0290(7) | 0.0315(7) | 0.0021(5) | -0.0007(5) | -0.0038(6) |
| C9 | 0.0349(8) | 0.0378(8) | 0.0344(8) | 0.0016(6) | 0.0016(6) | -0.0010(7) |
| C10 | 0.0421(8) | 0.0418(8) | 0.0308(8) | -0.0018(6) | 0.0044(6) | -0.0069(7) |
| C11 | 0.0419(8) | 0.0435(8) | 0.0284(8) | 0.0050(6) | -0.0031(6) | -0.0083(7) |
| C12 | 0.0347(8) | 0.0368(8) | 0.0344(8) | 0.0047(6) | -0.0038(6) | -0.0029(6) |
| C13 | 0.0318(7) | 0.0281(7) | 0.0313(7) | 0.0017(5) | -0.0014(5) | -0.0031(5) |
| C14 | 0.0344(7) | 0.0287(7) | 0.0317(7) | 0.0000(6) | -0.0040(6) | 0.0013(6) |

^[b] Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlänge und h_i den Reflektionsindices

Tabelle 18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 67

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|-------------|------------|-----------|------------------|
| H2 | 0.2754(13) | 0.740(2) | 0.3194(7) | 0.043(4) |
| H3 | 0.2940(14) | 0.697(2) | 0.2209(6) | 0.043(4) |
| H4 | 0.1452(13) | 0.5522(19) | 0.1693(7) | 0.041(4) |
| H5 | -0.0190(16) | 0.449(2) | 0.2175(7) | 0.057(5) |
| H6 | -0.0346(14) | 0.491(2) | 0.3182(7) | 0.043(4) |
| H9 | -0.0795(14) | 0.841(2) | 0.5178(6) | 0.041(4) |
| H10 | 0.0055(13) | 0.795(2) | 0.6075(6) | 0.041(4) |
| H11 | 0.1786(14) | 0.635(2) | 0.6171(6) | 0.043(4) |
| H12 | 0.2770(14) | 0.526(2) | 0.5368(6) | 0.043(4) |

4 2-Phenyl-*d*₅-isoindol-1,3-dion 68Tabelle 19: Kristallographische Daten von 2-Phenyl-*d*₅-isoindol-1,3-dion

| | 68 |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₁₄ H ₄ D ₅ NO ₂ |
| <i>M</i> _r /g mol ⁻¹ | 228.25 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| <i>a</i> /Å | 5.54500(10) |
| <i>b</i> /Å | 7.9222(2) |
| <i>c</i> /Å | 23.4639(6) |
| <i>α</i> /° | 90 |
| <i>β</i> /° | 90.6005(14) |
| <i>γ</i> /° | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 1030.68(4) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>ρ</i> /g cm ⁻³ | 1.471 |
| <i>μ</i> /mm ⁻¹ | 0.097 |
| Kristallgröße/mm | 0.05 × 0.05 × 0.28 |
| Temperatur/K | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD |
| Strahlung | Mo <i>Kα</i> |
| Anode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 3025 |
| <i>θ</i> -Bereich/° | 3.47–27.44 |
| Reflexe für Metrik | 18647 |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| Transmissionsfaktoren | Nicht bekannt |
| Reflexe gemessen | 4391 |
| unabh. Reflexe | 2347 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0220 |
| Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>)/ <i>I</i> | 0.0294 |

Tabelle 19: Fortsetzung

| | |
|-------------------------------------|------------------|
| Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ | 1900 |
| x, y (Wichtung) | 0.0338, 0.3457 |
| Verfeinerung | [a] |
| Extinktionsparameter | Nicht verfeinert |
| Flack-Parameter | – |
| Parameter | 190 |
| <i>restraints</i> | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0391 |
| $R_w(F^2)$ | 0.0956 |
| S | 1.036 |
| $shift/error_{\text{max}}$ | 0.001 |
| max. Restdichte/e \AA^{-3} | 0.186 |
| min. Restdichte/e \AA^{-3} | –0.164 |

[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde rechnerisch bestimmt; die Temperaturparameter U_{iso} sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 68; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|-------------|-------------|------------|-----------------|
| O1 | 0.63608(16) | 0.12321(12) | 0.59505(4) | 0.0386(3) |
| O2 | 1.32726(16) | 0.43897(12) | 0.58637(4) | 0.0400(3) |
| N | 0.98081(19) | 0.28675(14) | 0.60588(5) | 0.0325(3) |
| C1 | 0.9803(2) | 0.30712(17) | 0.66637(6) | 0.0330(4) |
| C2 | 1.1722(3) | 0.24499(19) | 0.69817(6) | 0.0391(4) |
| C3 | 1.1721(3) | 0.2656(2) | 0.75662(7) | 0.0474(5) |
| C4 | 0.9845(3) | 0.3492(2) | 0.78268(7) | 0.0487(5) |
| C5 | 0.7942(3) | 0.4112(2) | 0.75037(7) | 0.0462(5) |
| C6 | 0.7901(3) | 0.38966(19) | 0.69201(6) | 0.0389(4) |
| C7 | 0.8061(2) | 0.19586(16) | 0.57471(6) | 0.0314(4) |
| C8 | 0.8812(2) | 0.20707(16) | 0.51437(6) | 0.0316(4) |
| C9 | 0.7777(3) | 0.13807(18) | 0.46591(6) | 0.0367(4) |
| C10 | 0.8945(3) | 0.1649(2) | 0.41485(6) | 0.0425(5) |
| C11 | 1.1055(3) | 0.2585(2) | 0.41241(6) | 0.0432(5) |
| C12 | 1.2094(3) | 0.32791(19) | 0.46121(6) | 0.0379(4) |
| C13 | 1.0929(2) | 0.29942(16) | 0.51197(6) | 0.0322(4) |
| C14 | 1.1592(2) | 0.35378(17) | 0.57042(6) | 0.0322(4) |

Tabelle 21: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\times\times$; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b]

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| O1 | 0.0338(5) | 0.0376(6) | 0.0446(6) | -0.0006(4) | 0.0043(4) | -0.0064(4) |
| O2 | 0.0325(5) | 0.0397(6) | 0.0479(6) | 0.0022(4) | -0.0005(4) | -0.0057(4) |
| N | 0.0303(5) | 0.0333(6) | 0.0338(6) | 0.0003(5) | 0.0011(4) | -0.0025(5) |
| C1 | 0.0325(7) | 0.0335(7) | 0.0330(7) | -0.0001(5) | 0.0021(5) | -0.0049(6) |
| C2 | 0.0331(7) | 0.0447(8) | 0.0394(8) | -0.0003(6) | -0.0007(6) | -0.0011(6) |
| C3 | 0.0381(8) | 0.0628(10) | 0.0412(9) | 0.0019(7) | -0.0071(6) | -0.0066(8) |
| C4 | 0.0445(8) | 0.0666(11) | 0.0351(8) | -0.0064(7) | 0.0030(6) | -0.0174(8) |
| C5 | 0.0387(8) | 0.0545(10) | 0.0456(9) | -0.0103(7) | 0.0095(7) | -0.0048(7) |
| C6 | 0.0334(7) | 0.0418(8) | 0.0415(8) | -0.0011(6) | 0.0026(6) | -0.0005(6) |
| C7 | 0.0280(6) | 0.0277(6) | 0.0384(7) | 0.0005(5) | -0.0011(5) | 0.0026(5) |
| C8 | 0.0313(6) | 0.0281(6) | 0.0354(7) | 0.0018(5) | 0.0003(5) | 0.0058(5) |
| C9 | 0.0371(7) | 0.0338(7) | 0.0390(8) | -0.0007(6) | -0.0045(6) | 0.0051(6) |
| C10 | 0.0490(8) | 0.0426(8) | 0.0358(8) | -0.0026(6) | -0.0046(6) | 0.0126(7) |
| C11 | 0.0500(9) | 0.0449(9) | 0.0348(8) | 0.0040(6) | 0.0077(6) | 0.0148(7) |
| C12 | 0.0363(7) | 0.0360(7) | 0.0416(8) | 0.0060(6) | 0.0073(6) | 0.0072(6) |
| C13 | 0.0313(6) | 0.0280(6) | 0.0374(7) | 0.0026(5) | 0.0021(5) | 0.0062(5) |
| C14 | 0.0279(6) | 0.0297(7) | 0.0391(7) | 0.0031(5) | 0.0021(5) | 0.0030(5) |

^[b] Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlänge und h_i den Reflektionsindizes

Tabelle 22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome und -isotope von 68

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|-----------------|----------|------------|-----------|-----------|
| ² H6 | 0.655(3) | 0.429(2) | 0.6686(7) | 0.044(4) |
| ² H2 | 1.305(3) | 0.188(2) | 0.6783(7) | 0.046(4) |
| ² H4 | 0.985(3) | 0.370(2) | 0.8245(8) | 0.055(5) |
| ² H3 | 1.310(3) | 0.222(2) | 0.7785(7) | 0.046(4) |
| ² H5 | 0.664(3) | 0.470(2) | 0.7706(8) | 0.061(5) |
| H9 | 0.634(3) | 0.0713(19) | 0.4672(6) | 0.041(4) |
| H10 | 0.825(3) | 0.116(2) | 0.3800(7) | 0.048(4) |
| H11 | 1.185(3) | 0.275(2) | 0.3759(7) | 0.054(5) |
| H12 | 1.359(3) | 0.393(2) | 0.4601(6) | 0.038(4) |

5 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetraisobutylester 69

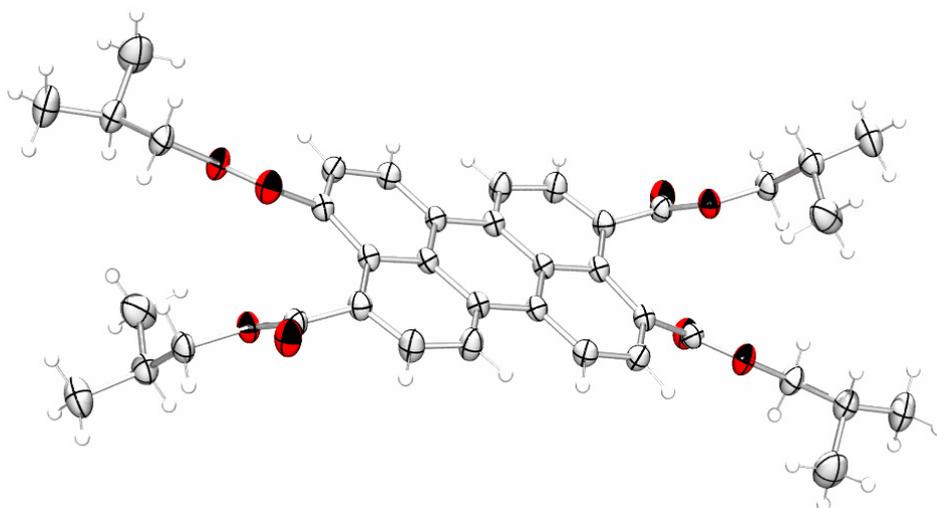


Tabelle 23: Kristallographische Daten von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetraisobutylester

| 69 | |
|----------------------------|------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₄₀ H ₄₄ O ₈ |
| M_r /g mol ⁻¹ | 652.75 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| <i>a</i> /Å | 20.6348(6) |
| <i>b</i> /Å | 22.7657(6) |
| <i>c</i> /Å | 7.6952(2) |
| α /° | 90 |
| β /° | 110.6796(16) |
| γ /° | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 3382.03(16) |
| <i>Z</i> | 4 |
| ρ /g cm ⁻³ | 1.282 |
| μ /mm ⁻¹ | 0.088 |
| Kristallgröße/mm | 0.05 × 0.10 × 0.23 |
| Temperatur/K | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α |
| Anode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 3025 |
| θ -Bereich/° | 2.77–26.02 |
| Reflexe für Metrik | 13612 |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| Transmissionsfaktoren | Nicht bekannt |

Tabelle 23: Fortsetzung

| | |
|-------------------------------------|----------------|
| Reflexe gemessen | 6520 |
| unabh. Reflexe | 3327 |
| R_{int} | 0.0243 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0339 |
| Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ | 2570 |
| x, y (Wichtung) | 0.0498, 1.3331 |
| Verfeinerung | [a] |
| Extinktionsparameter | 0.0037(5) |
| Flack-Parameter | – |
| Parameter | 306 |
| <i>restraints</i> | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0389 |
| $R_w(F^2)$ | 0.1029 |
| S | 1.030 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 |
| max. Restdichte/e \AA^{-3} | 0.198 |
| min. Restdichte/e \AA^{-3} | –0.167 |

[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde rechnerisch bestimmt; die Temperaturparameter U_{iso} sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 24: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 69; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| O1 | 0.20527(5) | 0.17327(4) | 0.68487(14) | 0.0320(3) |
| O2 | 0.13466(5) | 0.24048(4) | 0.49686(16) | 0.0389(4) |
| O3 | 0.27683(5) | 0.07855(4) | 0.46214(15) | 0.0341(3) |
| O4 | 0.19382(5) | 0.14282(4) | 0.31055(14) | 0.0355(3) |
| C1 | 0.14576(7) | 0.19098(6) | 0.5558(2) | 0.0306(4) |
| C2 | 0.09216(7) | 0.14372(6) | 0.5109(2) | 0.0293(4) |
| C3 | 0.02832(8) | 0.16181(7) | 0.5061(2) | 0.0359(5) |
| C4 | -0.02367(8) | 0.12176(6) | 0.4983(2) | 0.0349(5) |
| C5 | -0.01175(7) | 0.06210(6) | 0.50210(18) | 0.0261(4) |
| C6 | 0.05275(7) | 0.04170(6) | 0.49574(18) | 0.0251(4) |
| C7 | 0.06483(7) | -0.01988(6) | 0.48986(18) | 0.0252(4) |
| C8 | 0.12638(7) | -0.03878(6) | 0.4757(2) | 0.0303(4) |
| C9 | 0.17530(8) | 0.00106(6) | 0.4610(2) | 0.0306(4) |
| C10 | 0.16516(7) | 0.06064(6) | 0.46385(19) | 0.0277(4) |
| C11 | 0.21216(7) | 0.09940(6) | 0.40574(19) | 0.0289(4) |
| C12 | 0.10478(7) | 0.08280(6) | 0.49126(18) | 0.0258(4) |
| C13 | 0.26032(8) | 0.21698(7) | 0.7464(2) | 0.0332(5) |
| C14 | 0.31347(8) | 0.19583(7) | 0.9257(2) | 0.0365(5) |
| C15 | 0.34526(12) | 0.13837(9) | 0.8997(3) | 0.0555(7) |

Tabelle 24: Fortsetzung

| | | | | |
|-----|-------------|-------------|-----------|-----------|
| C16 | 0.36783(11) | 0.24368(10) | 1.0019(3) | 0.0535(7) |
| C17 | 0.32600(8) | 0.11233(7) | 0.4067(2) | 0.0350(5) |
| C18 | 0.39492(8) | 0.08130(7) | 0.4831(2) | 0.0375(5) |
| C19 | 0.39327(12) | 0.02360(9) | 0.3851(4) | 0.0618(8) |
| C20 | 0.45188(10) | 0.12159(10) | 0.4705(3) | 0.0538(7) |

Tabelle 25: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 69; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b]

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| O1 | 0.0282(5) | 0.0262(5) | 0.0391(6) | -0.0004(4) | 0.0089(5) | -0.0052(4) |
| O2 | 0.0351(6) | 0.0249(6) | 0.0552(7) | 0.0051(5) | 0.0140(5) | -0.0028(4) |
| O3 | 0.0269(5) | 0.0318(5) | 0.0463(6) | 0.0070(5) | 0.0162(5) | -0.0004(4) |
| O4 | 0.0333(6) | 0.0317(6) | 0.0419(6) | 0.0075(5) | 0.0139(5) | -0.0002(5) |
| C1 | 0.0288(7) | 0.0258(7) | 0.0382(8) | -0.0013(6) | 0.0132(6) | -0.0025(6) |
| C2 | 0.0291(7) | 0.0244(7) | 0.0334(8) | 0.0016(6) | 0.0099(6) | -0.0027(6) |
| C3 | 0.0311(8) | 0.0234(7) | 0.0524(10) | 0.0014(7) | 0.0136(7) | 0.0002(6) |
| C4 | 0.0274(8) | 0.0262(7) | 0.0514(9) | 0.0020(7) | 0.0142(7) | 0.0002(6) |
| C5 | 0.0251(7) | 0.0252(7) | 0.0260(7) | 0.0011(6) | 0.0066(6) | -0.0016(6) |
| C6 | 0.0245(7) | 0.0245(7) | 0.0234(7) | 0.0004(5) | 0.0047(5) | -0.0016(6) |
| C7 | 0.0239(7) | 0.0254(7) | 0.0241(7) | 0.0012(5) | 0.0057(5) | -0.0010(5) |
| C8 | 0.0301(8) | 0.0246(7) | 0.0360(8) | 0.0014(6) | 0.0116(6) | 0.0004(6) |
| C9 | 0.0276(7) | 0.0296(7) | 0.0369(8) | 0.0002(6) | 0.0141(6) | 0.0002(6) |
| C10 | 0.0257(7) | 0.0281(7) | 0.0274(7) | 0.0007(6) | 0.0071(6) | -0.0031(6) |
| C11 | 0.0286(7) | 0.0276(7) | 0.0311(7) | -0.0020(6) | 0.0113(6) | -0.0025(6) |
| C12 | 0.0246(7) | 0.0250(7) | 0.0251(7) | 0.0020(5) | 0.0056(6) | -0.0020(6) |
| C13 | 0.0303(8) | 0.0279(8) | 0.0408(9) | -0.0025(6) | 0.0117(7) | -0.0087(6) |
| C14 | 0.0354(8) | 0.0364(8) | 0.0361(8) | -0.0010(7) | 0.0108(7) | -0.0056(7) |
| C15 | 0.0511(12) | 0.0531(12) | 0.0498(12) | -0.0055(9) | 0.0022(10) | 0.0132(10) |
| C16 | 0.0450(11) | 0.0570(12) | 0.0480(11) | -0.0010(9) | 0.0033(9) | -0.0141(9) |
| C17 | 0.0314(8) | 0.0321(8) | 0.0462(10) | 0.0047(7) | 0.0197(7) | -0.0029(6) |
| C18 | 0.0308(8) | 0.0374(9) | 0.0466(10) | 0.0041(7) | 0.0165(7) | 0.0008(7) |
| C19 | 0.0549(13) | 0.0447(11) | 0.0909(18) | -0.0077(11) | 0.0320(13) | 0.0059(10) |
| C20 | 0.0333(10) | 0.0576(12) | 0.0718(14) | 0.0058(11) | 0.0202(9) | -0.0029(9) |

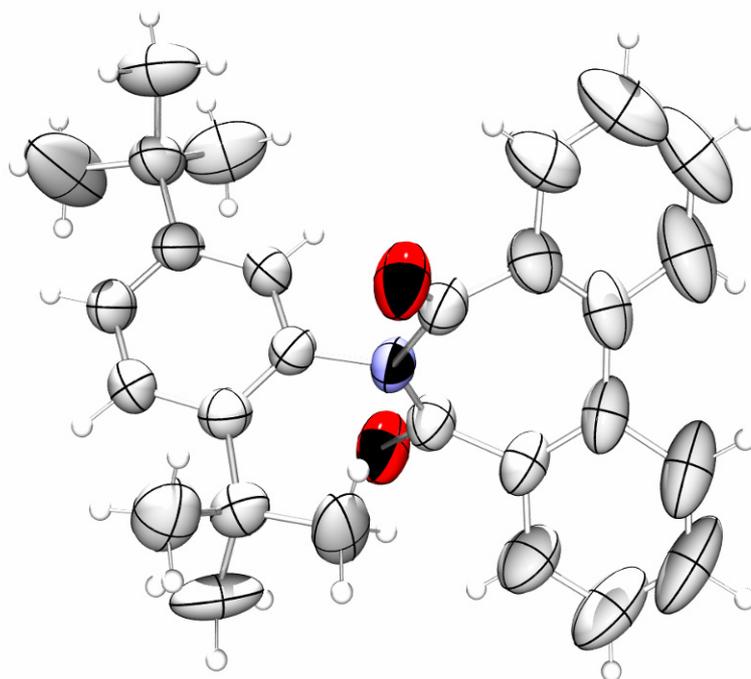
^[b] Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlänge und h_i den Reflektionsindices

Tabelle 26: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 69

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------|------------|----------|------------------|
| H3 | 0.0196(8) | 0.2047(7) | 0.513(2) | 0.038(4) |
| H4 | -0.0675(9) | 0.1370(7) | 0.497(2) | 0.041(4) |
| H8 | 0.1361(8) | -0.0798(8) | 0.465(2) | 0.037(4) |
| H9 | 0.2142(9) | -0.0125(7) | 0.436(2) | 0.033(4) |

Tabelle 26: Fortsetzung

| | | | | |
|------|------------|-------------|----------|----------|
| H14 | 0.2902(9) | 0.1883(8) | 1.014(2) | 0.044(5) |
| H18 | 0.4044(9) | 0.0735(8) | 0.615(3) | 0.047(5) |
| H131 | 0.2808(8) | 0.2203(7) | 0.651(2) | 0.032(4) |
| H132 | 0.2383(8) | 0.2547(8) | 0.760(2) | 0.039(4) |
| H151 | 0.3794(11) | 0.1240(9) | 1.018(3) | 0.068(6) |
| H152 | 0.3710(13) | 0.1451(10) | 0.816(4) | 0.083(8) |
| H153 | 0.3100(11) | 0.1071(10) | 0.840(3) | 0.069(6) |
| H161 | 0.4021(11) | 0.2307(9) | 1.121(3) | 0.064(6) |
| H162 | 0.3933(11) | 0.2503(9) | 0.912(3) | 0.060(6) |
| H163 | 0.3463(12) | 0.2825(11) | 1.020(3) | 0.081(7) |
| H171 | 0.3089(8) | 0.1140(7) | 0.268(2) | 0.037(4) |
| H172 | 0.3284(8) | 0.1528(8) | 0.455(2) | 0.041(4) |
| H191 | 0.3877(13) | 0.0305(11) | 0.254(4) | 0.088(8) |
| H192 | 0.4401(14) | 0.0005(11) | 0.450(4) | 0.097(8) |
| H193 | 0.3554(14) | -0.0013(11) | 0.391(3) | 0.084(7) |
| H201 | 0.4971(11) | 0.1010(9) | 0.523(3) | 0.065(6) |
| H202 | 0.4448(11) | 0.1327(9) | 0.334(3) | 0.076(7) |
| H203 | 0.4548(11) | 0.1596(11) | 0.539(3) | 0.076(7) |

6 6-(2,5-Di-*tert*-butyl-phenyl)dibenzo[*c,e*]azepin-5,7-dion 75aTabelle 27: Kristallographische Daten von 6-(2,5-Di-*tert*-butyl-phenyl)dibenzo[*c,e*]azepin-5,7-dion

| | 75a |
|-----------------------------|-------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₂₈ H ₂₉ NO ₂ |
| $M_r/\text{g mol}^{-1}$ | 411.52 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| $a/\text{Å}$ | 15.400(4) |
| $b/\text{Å}$ | 17.405(4) |
| $c/\text{Å}$ | 18.024(5) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 103.02(2) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 4706.9(21) |
| <i>Z</i> | 8 |
| $\rho/\text{g cm}^{-3}$ | 1.161 |
| μ/mm^{-1} | 0.072 |
| Kristallgröße/mm | 0.47 × 0.47 × 0.47 |
| Temperatur/K | 295(2) |
| Diffraktometer | Nonius-Mach3 |
| Strahlung | MoK α |
| θ -Bereich/ $^\circ$ | 2.68–23.98 |
| Reflexe für Metrik | 25 |

Tabelle 27: Fortsetzung

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| Transmissionsfaktoren | 0.9402–0.9993 |
| Reflexe gemessen | 3853 |
| unabh. Reflexe | 3684 |
| R_{int} | 0.0191 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0301 |
| Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ | 2146 |
| Verfeinerung | [a] |
| Flack-Parameter | – |
| Parameter | 312 |
| <i>restraints</i> | 12 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0507 |
| $R_w(F^2)$ | 0.1567 |
| S | 1.070 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.000 |
| max. Restdichte/e Å ⁻³ | 0.143 |
| min. Restdichte/e Å ⁻³ | –0.169 |

[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde rechnerisch bestimmt; die Temperaturparameter U_{iso} sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 28: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 75a; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|-----------|------------|-----------|-----------------|
| N1 | 0.2058(1) | 0.10298(1) | 0.1746(1) | 0.058(1) |
| O1 | 0.1233(2) | 0.10625(1) | 0.0598(1) | 0.093(1) |
| O2 | 0.2945(2) | 0.09986(1) | 0.2881(1) | 0.089(1) |
| C1 | 0.1577(2) | 0.10830(1) | 0.1239(1) | 0.064(1) |
| C2 | 0.1611(2) | 0.11654(1) | 0.1442(2) | 0.068(1) |
| C3 | 0.1717(2) | 0.12128(2) | 0.0845(2) | 0.094(1) |
| C4 | 0.1750(3) | 0.12906(2) | 0.0925(3) | 0.129(2) |
| C5 | 0.1681(3) | 0.13225(2) | 0.1595(3) | 0.129(2) |
| C6 | 0.1571(2) | 0.12776(2) | 0.2191(2) | 0.109(1) |
| C7 | 0.1529(2) | 0.11973(2) | 0.2136(2) | 0.076(1) |
| C8 | 0.1383(2) | 0.11513(2) | 0.2781(2) | 0.077(1) |
| C9 | 0.0861(2) | 0.11819(2) | 0.3263(2) | 0.111(1) |
| C10 | 0.0738(3) | 0.11413(4) | 0.3883(2) | 0.133(2) |
| C11 | 0.1117(3) | 1.0714(3) | 0.4061(2) | 0.133(2) |
| C12 | 0.1626(2) | 1.0403(2) | 0.3609(2) | 0.100(1) |
| C13 | 0.1757(2) | 1.0792(2) | 0.2967(1) | 0.069(1) |
| C14 | 0.2320(2) | 1.0366(1) | 0.2547(1) | 0.064(1) |
| C15 | 0.2197(2) | 0.9550(1) | 0.1433(1) | 0.055(1) |
| C16 | 0.2915(2) | 0.9375(1) | 0.1107(1) | 0.059(1) |
| C17 | 0.2885(2) | 0.8626(1) | 0.0813(1) | 0.063(1) |

Tabelle 28: Fortsetzung

| | | | | |
|------|------------|------------|------------|-----------|
| C18 | 0.2221(2) | 0.8110(1) | 0.0848(1) | 0.066(1) |
| C19 | 0.1529(2) | 0.8284(1) | 0.1181(1) | 0.064(1) |
| C20 | 0.1542(2) | 0.9020(1) | 0.1463(1) | 0.063(1) |
| C21 | 0.3697(2) | 0.9888(1) | 0.1024(2) | 0.069(1) |
| C22 | 0.3853(6) | 1.0615(3) | 0.1501(4) | 0.103(2) |
| C23 | 0.3551(6) | 1.0108(4) | 0.0193(3) | 0.109(2) |
| C24 | 0.4567(4) | 0.9436(4) | 0.1226(4) | 0.091(2) |
| C22A | 0.4525(15) | 0.9570(23) | 0.1539(26) | 0.211(20) |
| C23A | 0.3829(30) | 0.9878(28) | 0.0218(9) | 0.228(21) |
| C24A | 0.3549(26) | 1.0700(10) | 0.1244(32) | 0.312(32) |
| C25 | 0.0799(2) | 0.7711(2) | 0.1253(2) | 0.077(1) |
| C26 | 0.0723(4) | 0.7071(3) | 0.0666(3) | 0.194(3) |
| C27 | 0.1040(2) | 0.7357(2) | 0.2038(2) | 0.111(1) |
| C28 | -0.0091(2) | 0.8098(2) | 0.1152(2) | 0.123(1) |

Tabelle 29: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 75a; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^lb)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| N1 | 0.080(1) | 0.043(1) | 0.051(1) | -0.005(1) | 0.013(1) | 0.002(1) |
| O1 | 0.137(2) | 0.073(1) | 0.056(1) | -0.008(1) | -0.004(1) | 0.014(1) |
| O2 | 0.116(2) | 0.069(1) | 0.071(1) | -0.001(1) | 0.001(1) | 0.027(1) |
| C1 | 0.081(2) | 0.056(1) | 0.054(2) | -0.001(1) | 0.10(1) | 0.003(1) |
| C2 | 0.077(2) | 0.048(1) | 0.071(2) | -0.001(1) | 0.000(1) | 0.005(1) |
| C3 | 0.113(3) | 0.064(2) | 0.096(2) | 0.016(2) | 0.007(2) | 0.006(2) |
| C4 | 0.154(4) | 0.063(2) | 0.147(4) | 0.029(2) | -0.012(3) | -0.003(2) |
| C5 | 0.146(3) | 0.047(2) | 0.162(4) | -0.003(2) | -0.035(3) | 0.004(2) |
| C6 | 0.118(3) | 0.067(2) | 0.116(3) | -0.028(2) | -0.031(2) | 0.021(2) |
| C7 | 0.077(2) | 0.058(2) | 0.079(2) | -0.020(1) | -0.010(1) | 0.011(1) |
| C8 | 0.069(2) | 0.093(2) | 0.059(2) | -0.030(2) | -0.004(1) | 0.013(2) |
| C9 | 0.088(2) | 0.153(3) | 0.079(2) | -0.050(2) | -0.008(2) | 0.032(2) |
| C10 | 0.088(3) | 0.240(6) | 0.067(3) | -0.051(3) | 0.012(2) | 0.014(3) |
| C11 | 0.117(3) | 0.220(5) | 0.062(2) | -0.003(3) | 0.022(2) | -0.002(3) |
| C12 | 0.112(3) | 0.134(3) | 0.054(2) | -0.003(2) | 0.020(2) | -0.007(2) |
| C13 | 0.074(2) | 0.079(2) | 0.051(1) | -0.011(1) | 0.004(1) | -0.001(2) |
| C14 | 0.083(2) | 0.049(1) | 0.057(2) | -0.002(1) | 0.011(1) | 0.000(1) |
| C15 | 0.072(2) | 0.044(1) | 0.051(1) | -0.001(1) | 0.016(1) | -0.005(1) |
| C16 | 0.070(2) | 0.056(1) | 0.053(1) | 0.002(1) | 0.016(1) | -0.007(1) |
| C17 | 0.077(2) | 0.057(2) | 0.059(2) | -0.005(1) | 0.027(1) | -0.001(1) |
| C18 | 0.091(2) | 0.053(1) | 0.059(1) | -0.011(1) | 0.026(1) | -0.013(1) |
| C19 | 0.088(2) | 0.055(1) | 0.054(1) | -0.005(1) | 0.026(1) | -0.016(1) |
| C20 | 0.077(2) | 0.059(2) | 0.060(1) | -0.006(1) | 0.030(1) | -0.007(1) |
| C21 | 0.072(2) | 0.062(2) | 0.076(2) | 0.004(1) | 0.022(1) | -0.011(1) |
| C22 | 0.095(5) | 0.073(4) | 0.156(6) | -0.045(3) | 0.062(4) | -0.040(3) |
| C23 | 0.116(5) | 0.119(4) | 0.089(4) | 0.048(4) | 0.018(3) | -0.044(4) |
| C24 | 0.073(4) | 0.083(4) | 0.117(5) | -0.004(3) | 0.021(3) | -0.010(3) |
| C22A | 0.102(18) | 0.287(41) | 0.199(31) | 0.110(27) | -0.061(18) | -0.038(20) |
| C23A | 0.205(33) | 0.353(45) | 0.154(26) | -0.111(27) | 0.100(23) | -0.166(32) |

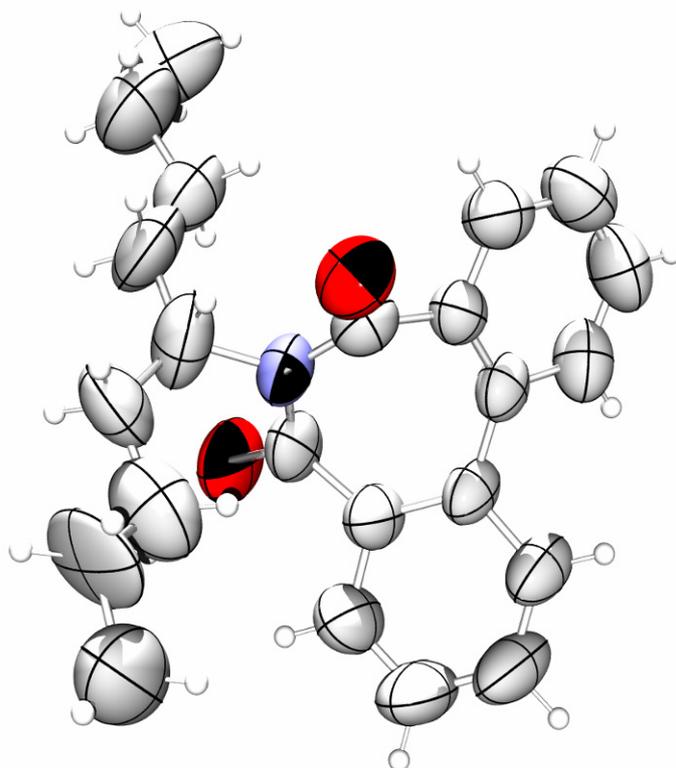
Tabelle 29: Fortsetzung

| | | | | | | |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| C24A | 0.123(24) | 0.145(24) | 0.702(91) | -0.098(35) | 0.163(36) | -0.095(18) |
| C25 | 0.096(2) | 0.068(2) | 0.076(2) | -0.008(1) | 0.039(2) | -0.025(2) |
| C26 | 0.278(6) | 0.157(4) | 0.200(4) | -0.112(4) | 0.162(5) | -0.159(4) |
| C27 | 0.097(2) | 0.121(3) | 0.120(3) | 0.049(2) | 0.035(2) | -0.016(2) |
| C28 | 0.094(3) | 0.125(3)0 | 0.139(3) | 0.025(2) | 0.005(2) | -0.035(2) |

^[b] Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlänge und h_i den Reflektionsindices

Tabelle 30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 75a

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------|------------|------------|------------------|
| H3 | 0.1766(2) | 1.1910(2) | 0.0385(2) | 0.113 |
| H4 | 0.1819(3) | 1.3217(2) | 0.0523(3) | 0.154 |
| H5 | 0.1709(3) | 1.3756(2) | 0.1651(3) | 0.155 |
| H6 | 0.1522(2) | 1.3010(2) | 0.2644(2) | 0.131 |
| H9 | 0.0599(2) | 1.2300(2) | 0.3159(2) | 0.133 |
| H10 | 0.0386(3) | 1.1622(4) | 0.4189(2) | 0.159 |
| H11 | 0.1030(3) | 1.0450(3) | 0.4487(2) | 0.159 |
| H12 | 0.1889(2) | 0.9925(2) | 0.3731(2) | 0.120 |
| H17 | 0.3338(2) | 0.8471(1) | 0.0581(1) | 0.075 |
| H18 | 0.2242(2) | 0.7624(1) | 0.0639(1) | 0.079 |
| H20 | 0.1080(2) | 0.9168(1) | 0.1688(1) | 0.075 |
| H22A | 0.3947(6) | 1.0484(3) | 0.2031(4) | 0.123 |
| H22B | 0.3342(6) | 1.0944(3) | 0.1362(4) | 0.123 |
| H22C | 0.4369(6) | 1.0877(3) | 0.1413(4) | 0.123 |
| H23A | 0.3451(6) | 0.9654(4) | -0.0116(3) | 0.131 |
| H23B | 0.4068(6) | 1.0372(4) | 0.0109(3) | 0.131 |
| H23C | 0.3041(6) | 1.0440(4) | 0.0058(3) | 0.131 |
| H24A | 0.4682(4) | 0.9285(4) | 0.1751(4) | 0.109 |
| H24B | 0.5047(4) | 0.9751(4) | 0.1142(4) | 0.109 |
| H24C | 0.4519(4) | 0.8986(4) | 0.0911(4) | 0.109 |
| H22D | 0.4615(15) | 0.9050(23) | 0.1395(26) | 0.253 |
| H22E | 0.4460(15) | 0.9580(23) | 0.2057(26) | 0.253 |
| H22F | 0.5029(15) | 0.9876(23) | 0.1495(26) | 0.253 |
| H23D | 0.3924(30) | 0.9359(28) | 0.0073(9) | 0.274 |
| H23E | 0.4339(30) | 1.0185(28) | 0.0190(9) | 0.274 |
| H23F | 0.3309(30) | 1.0083(28) | -0.0021(9) | 0.274 |
| H24D | 0.3020(26) | 1.0899(10) | 0.913(32) | 0.374 |
| H24E | 0.4051(26) | 1.1010(10) | 0.1200(32) | 0.374 |
| H24F | 0.3482(26) | 1.0713(10) | 0.1761(32) | 0.374 |
| H26A | 0.1256(12) | 0.6766(13) | 0.0775(13) | 0.233 |
| H26B | 0.0645(26) | 0.7291(3) | 0.0167(3) | 0.233 |
| H26C | 0.0220(16) | 0.6752(14) | 0.0686(16) | 0.233 |
| H27A | 0.1580(8) | 0.7065(10) | 0.2091(5) | 0.133 |
| H27B | 0.0567(7) | 0.7024(10) | 0.2107(5) | 0.133 |
| H27C | 0.1127(14) | 0.7756(2) | 0.2415(2) | 0.133 |
| H28A | -0.0078(5) | 0.8450(10) | 0.1564(7) | 0.147 |
| H28B | -0.0544(3) | 0.7718(3) | 0.1149(13) | 0.147 |
| H28C | -0.0221(7) | 0.8373(11) | 0.0679(6) | 0.147 |

7 **6-(1-Butylpentyl)dibenzo[*c,e*]azepin-5,7-dion 75b**Tabelle 31: Kristallographische Daten von 6-(1-Butylpentyl)dibenzo[*c,e*]azepin-5,7-dion

| | 75b |
|----------------------------|-------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₂₃ H ₂₇ NO ₂ |
| M_r /g mol ⁻¹ | 349.46 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> /Å | 11.8713(10) |
| <i>b</i> /Å | 11.1735(15) |
| <i>c</i> /Å | 15.462(2) |
| α /° | 90 |
| β /° | 100.484(12) |
| γ /° | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 2016.6(4) |
| <i>Z</i> | 4 |
| ρ /g cm ⁻³ | 1.151 |
| μ /mm ⁻¹ | 0.073 |
| Kristallgröße/mm | 0.57 × 0.43 × 0.20 |
| Temperatur/K | 295(2) |
| Diffraktometer | Nonius-Mach3 |
| Anode | Drehanode |
| Strahlung | MoK α |

Tabelle 31: Fortsetzung

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| Θ -Bereich/° | 2.26–23.96 |
| Reflexe für Metrik | 25 |
| Transmissionsfaktoren | 0.9046–0.9996 |
| Reflexe gemessen | 3315 |
| unabh. Reflexe | 3148 |
| R_{int} | 0.0336 |
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0279 |
| Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ | 1829 |
| Verfeinerung | [a] |
| Extinktionsparameter | 0.0075(53) |
| Flack-Parameter | – |
| Parameter | 274 |
| <i>restraints</i> | 86 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.1014 |
| $R_w(F^2)$ | 0.3290 |
| S | 1.182 |
| <i>shift/error</i> _{max} | –0.001 |
| max. Restdichte/e Å ^{–3} | 0.213 |
| min. Restdichte/e Å ^{–3} | –0.175 |

[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde rechnerisch bestimmt; die Temperaturparameter U_{iso} sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 32: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 75b; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| N1 | 0.2390(4) | 0.2274(4) | 0.1621(2) | 0.089(1) |
| O1 | 0.0714(3) | 0.2552(4) | 0.2088(3) | 0.111(1) |
| O2 | 0.4133(4) | 0.2009(5) | 0.1252(2) | 0.134(2) |
| C1 | 0.1733(5) | 0.2776(5) | 0.2175(3) | 0.083(1) |
| C2 | 0.2217(4) | 0.3753(4) | 0.2791(3) | 0.074(1) |
| C3 | 0.1509(5) | 0.4746(6) | 0.2778(4) | 0.099(2) |
| C4 | 0.1851(7) | 0.5730(6) | 0.3285(5) | 0.116(2) |
| C5 | 0.2902(8) | 0.5741(7) | 0.3813(5) | 0.121(2) |
| C6 | 0.3609(5) | 0.4783(6) | 0.3845(4) | 0.102(2) |
| C7 | 0.3279(4) | 0.3749(5) | 0.3337(3) | 0.076(1) |
| C8 | 0.4010(4) | 0.2692(5) | 0.3454(3) | 0.078(1) |
| C9 | 0.4610(4) | 0.2384(6) | 0.4292(3) | 0.099(2) |
| C10 | 0.5281(5) | 0.1387(8) | 0.4425(4) | 0.125(3) |
| C11 | 0.5393(7) | 0.0663(8) | 0.3739(5) | 0.140(3) |
| C12 | 0.4843(6) | 0.0941(7) | 0.2910(4) | 0.118(2) |
| C13 | 0.4126(4) | 0.1952(5) | 0.2747(3) | 0.084(2) |

Tabelle 32: Fortsetzung

| | | | | |
|------|------------|-------------|------------|-----------|
| C14 | 0.3580(5) | 0.2133(5) | 0.1827(3) | 0.091(2) |
| C15 | 0.1815(7) | 0.1765(7) | 0.0756(4) | 0.130(3) |
| C16 | 0.1468(9) | 0.2593(9) | 0.0068(5) | 0.164(4) |
| C17 | 0.1706(7) | 0.3800(8) | 0.0027(4) | 0.126(2) |
| C18 | 0.1339(12) | 0.4472(12) | -0.0800(6) | 0.192(4) |
| C19 | 0.1708(9) | 0.5637(12) | -0.0884(7) | 0.189(4) |
| C20 | 0.1671(21) | 0.0498(9) | 0.0597(12) | 0.130(9) |
| C21 | 0.2245(21) | -0.0264(11) | 0.1302(17) | 0.168(11) |
| C22 | 0.1717(21) | -0.1479(11) | 0.1202(16) | 0.181(11) |
| C23 | 0.2448(27) | -0.2278(18) | 0.1798(15) | 0.201(14) |
| C20A | 0.1413(16) | 0.0568(11) | 0.0847(14) | 0.174(12) |
| C21A | 0.1545(22) | -0.0165(11) | 0.1389(15) | 0.180(10) |
| C22A | 0.2328(25) | -0.1197(17) | 0.1512(29) | 0.400(33) |
| C23A | 0.1691(24) | -0.2272(16) | 0.1195(25) | 0.271(16) |

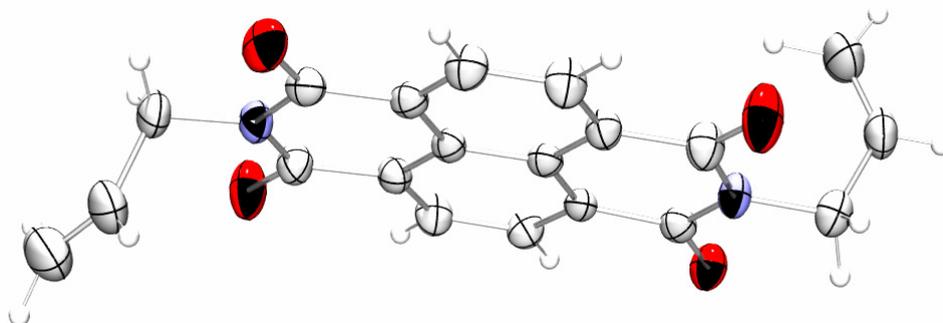
Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 75b; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b]

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| N1 | 0.103(3) | 0.104(3) | 0.058(2) | -0.003(2) | 0.010(2) | 0.000(3) |
| O1 | 0.085(3) | 0.127(3) | 0.113(3) | -0.003(2) | 0.000(2) | -0.016(2) |
| O2 | 0.149(4) | 0.194(5) | 0.071(2) | 0.005(3) | 0.051(2) | 0.030(3) |
| C1 | 0.082(3) | 0.090(4) | 0.074(3) | 0.011(3) | 0.009(2) | 0.001(3) |
| C2 | 0.080(3) | 0.078(3) | 0.067(3) | 0.003(2) | 0.020(2) | 0.002(3) |
| C3 | 0.094(4) | 0.105(5) | 0.097(4) | 0.013(3) | 0.018(3) | 0.011(3) |
| C4 | 0.135(6) | 0.089(4) | 0.130(5) | 0.003(4) | 0.040(5) | 0.014(4) |
| C5 | 0.145(6) | 0.100(5) | 0.124(5) | -0.034(4) | 0.039(5) | -0.010(5) |
| C6 | 0.096(4) | 0.124(5) | 0.089(4) | -0.023(3) | 0.023(3) | -0.019(4) |
| C7 | 0.074(3) | 0.100(4) | 0.057(2) | -0.002(2) | 0.019(2) | -0.004(3) |
| C8 | 0.066(3) | 0.113(4) | 0.056(3) | 0.007(2) | 0.016(2) | 0.004(3) |
| C9 | 0.077(3) | 0.150(5) | 0.069(3) | 0.014(3) | 0.014(2) | 0.011(4) |
| C10 | 0.098(4) | 0.196(8) | 0.083(4) | 0.037(5) | 0.017(3) | 0.041(5) |
| C11 | 0.134(6) | 0.177(7) | 0.110(5) | 0.034(5) | 0.021(4) | 0.075(5) |
| C12 | 0.124(5) | 0.138(5) | 0.099(4) | 0.008(4) | 0.043(4) | 0.050(4) |
| C13 | 0.085(3) | 0.104(4) | 0.069(3) | 0.011(3) | 0.030(2) | 0.015(3) |
| C14 | 0.117(4) | 0.101(4) | 0.059(3) | 0.006(2) | 0.031(3) | 0.008(3) |
| C15 | 0.177(7) | 0.131(6) | 0.076(4) | -0.016(4) | 0.008(4) | -0.037(5) |
| C16 | 0.216(9) | 0.162(8) | 0.086(4) | 0.000(5) | -0.051(5) | 0.011(7) |
| C17 | 0.130(5) | 0.155(7) | 0.088(4) | 0.009(4) | 0.007(4) | 0.003(5) |
| C18 | 0.251(12) | 0.200(10) | 0.110(6) | 0.018(7) | -0.006(6) | 0.034(9) |
| C19 | 0.163(8) | 0.213(12) | 0.176(9) | 0.060(8) | -0.009(7) | -0.004(8) |
| C20 | 0.163(16) | 0.099(13) | 0.138(18) | -0.025(11) | 0.058(15) | 0.023(11) |
| C21 | 0.170(20) | 0.137(18) | 0.202(22) | -0.034(16) | 0.046(18) | -0.009(15) |
| C22 | 0.230(21) | 0.042(9) | 0.254(22) | -0.048(12) | 0.002(17) | -0.023(11) |
| C23 | 0.287(34) | 0.188(25) | 0.134(18) | 0.018(17) | 0.052(19) | 0.055(23) |
| C20A | 0.218(21) | 0.183(20) | 0.096(11) | -0.078(12) | -0.035(13) | -0.005(15) |
| C21A | 0.180(18) | 0.147(15) | 0.188(19) | -0.035(13) | -0.031(15) | 0.014(13) |
| C22A | 0.404(41) | 0.413(43) | 0.369(39) | 0.007(29) | 0.030(27) | 0.007(29) |
| C23A | 0.210(24) | 0.191(25) | 0.393(40) | 0.081(27) | 0.002(24) | -0.041(21) |

^[b] Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlänge und h_i den Reflektionsindices

Tabelle 34: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 75b

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------|-------------|------------|------------------|
| H3 | 0.0790(5) | 0.4741(6) | 0.2418(4) | 0.119 |
| H4 | 0.1369(7) | 0.6389(6) | 0.3269(5) | 0.140 |
| H5 | 0.3136(8) | 0.6411(7) | 0.4155(5) | 0.146 |
| H6 | 0.4325(5) | 0.4808(6) | 0.4208(4) | 0.123 |
| H9 | 0.4549(4) | 0.2872(6) | 0.4768(3) | 0.119 |
| H10 | 0.5665(5) | 0.1201(8) | 0.4988(4) | 0.150 |
| H11 | 0.5844(7) | -0.0022(8) | 0.3835(5) | 0.168 |
| H12 | 0.4944(6) | 0.0454(7) | 0.2442(4) | 0.141 |
| H15 | 0.1065(7) | 0.1815(7) | 0.0933(4) | 0.156 |
| H16A | 0.1721(9) | 0.2246(9) | -0.0439(5) | 0.197 |
| H16B | 0.0638(9) | 0.2543(9) | -0.0055(5) | 0.197 |
| H17A | 0.2530(7) | 0.3892(8) | 0.0191(4) | 0.151 |
| H17B | 0.1371(7) | 0.4194(8) | 0.0479(4) | 0.151 |
| H18A | 0.1569(12) | 0.4007(12) | -0.1268(6) | 0.230 |
| H18B | 0.0508(12) | 0.4486(12) | -0.0913(6) | 0.230 |
| H19A | 0.1389(9) | 0.5934(12) | -0.1460(7) | 0.227 |
| H19B | 0.2529(9) | 0.5651(12) | -0.0805(7) | 0.227 |
| H19C | 0.1461(9) | 0.6133(12) | -0.0447(7) | 0.227 |
| H20A | 0.1954(21) | 0.0301(9) | 0.0064(12) | 0.156 |
| H20B | 0.0859(21) | 0.0315(9) | 0.0494(12) | 0.156 |
| H21A | 0.2169(21) | 0.0073(11) | 0.1867(17) | 0.201 |
| H21B | 0.3055(21) | -0.0318(11) | 0.1278(17) | 0.201 |
| H22A | 0.0955(21) | -0.1457(11) | 0.1346(16) | 0.217 |
| H22B | 0.1655(21) | -0.1754(11) | 0.0600(16) | 0.217 |
| H23A | 0.2128(27) | -0.3070(18) | 0.1747(15) | 0.242 |
| H23B | 0.2501(27) | -0.1999(18) | 0.2391(15) | 0.242 |
| H23C | 0.3198(27) | -0.2295(18) | 0.1648(15) | 0.242 |
| H20C | 0.0586(16) | 0.0656(11) | 0.0711(14) | 0.209 |
| H20D | 0.1614(16) | 0.0159(11) | 0.0343(14) | 0.209 |
| H21C | 0.0790(22) | -0.0506(11) | 0.1371(15) | 0.216 |
| H21D | 0.1718(22) | 0.0275(11) | 0.1938(15) | 0.216 |
| H22C | 0.2946(25) | -0.1072(17) | 0.1189(29) | 0.480 |
| H22D | 0.2659(25) | -0.1285(17) | 0.2130(29) | 0.480 |
| H23D | 0.2197(24) | -0.2950(16) | 0.1274(25) | 0.325 |
| H23E | 0.1371(24) | -0.2182(16) | 0.0582(25) | 0.325 |
| H23F | 0.1085(24) | -0.2394(16) | 0.1521(25) | 0.325 |

8 **2,7-Diallylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon 93**Tabelle 35: Kristallographische Daten von 2,7-Diallylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon

| 93 | |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Summenformel | C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₄ |
| $M_r/g \cdot mol^{-1}$ | 346.33 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | <i>C2/c</i> |
| $a/\text{Å}$ | 31.0566(6) |
| $b/\text{Å}$ | 8.8503(2) |
| $c/\text{Å}$ | 29.9888(7) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 98.8046(7) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| $V/\text{Å}^3$ | 8145.6(3) |
| Z | 20 |
| $\rho/g \cdot cm^{-3}$ | 1.412 |
| μ/mm^{-1} | 0.100 |
| Kristallgröße/mm | 0.05 × 0.07 × 0.22 |
| Temperatur/K | 200(2) |
| Diffraktometer | KappaCCD |
| Strahlung | MoK α |
| Anode | Drehanode |
| Aufnahmeleistung/kW | 3025 |
| Θ -Bereich/ $^\circ$ | 3.17–26.05 |
| Reflexe für Metrik | 8198 |
| Absorptionskorrektur | Multi-Scan |
| Transmissionsfaktoren | Nicht bekannt |
| Reflexe gemessen | 15135 |
| unabh. Reflexe | 7970 |
| R_{int} | 0.0539 |

Tabelle 35: Fortsetzung

| | |
|-------------------------------------|------------------|
| Mittelwert $\sigma(I)/I$ | 0.0825 |
| Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ | 3738 |
| x, y (Wichtung) | 0.0667, 0 |
| Verfeinerung | [a] |
| Extinktionsparameter | Nicht verfeinert |
| Flack-Parameter | – |
| Parameter | 726 |
| <i>restraints</i> | 0 |
| $R(F_{\text{obs}})$ | 0.0538 |
| $R_w(F^2)$ | 0.1458 |
| S | 0.947 |
| <i>shift/error</i> _{max} | 0.001 |
| max. Restdichte/e \AA^{-3} | 0.211 |
| min. Restdichte/e \AA^{-3} | –0.277 |

[a] Die Lage der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurde rechnerisch bestimmt; die Temperaturparameter U_{iso} sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

Tabelle 36: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 93; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| O1 | 0.96127(4) | 0.22618(17) | 0.06071(5) | 0.0392(6) |
| O2 | 0.95542(6) | -0.2248(2) | 0.13155(5) | 0.0609(8) |
| O3 | 0.94329(5) | 0.6042(2) | 0.26374(5) | 0.0551(7) |
| O4 | 0.93184(5) | 0.15441(18) | 0.33310(5) | 0.0472(6) |
| N1 | 0.95807(5) | 0.0003(2) | 0.09610(6) | 0.0322(7) |
| N2 | 0.93688(5) | 0.3797(2) | 0.29818(6) | 0.0336(7) |
| C1 | 0.95965(6) | 0.1573(3) | 0.09569(8) | 0.0301(8) |
| C2 | 0.95772(5) | 0.2366(2) | 0.13891(7) | 0.0265(8) |
| C3 | 0.95254(6) | 0.1511(2) | 0.17764(7) | 0.0270(8) |
| C4 | 0.95113(6) | -0.0079(2) | 0.17647(7) | 0.0306(8) |
| C5 | 0.95509(7) | -0.0877(3) | 0.13407(8) | 0.0387(9) |
| C6 | 0.94321(7) | 0.4673(3) | 0.26125(7) | 0.0356(8) |
| C7 | 0.94972(6) | 0.3865(2) | 0.21935(7) | 0.0299(8) |
| C8 | 0.94828(6) | 0.2276(2) | 0.21833(7) | 0.0262(7) |
| C9 | 0.94257(6) | 0.1435(3) | 0.25666(7) | 0.0293(8) |
| C10 | 0.93669(6) | 0.2226(3) | 0.29895(8) | 0.0324(8) |
| C11 | 0.95980(6) | 0.3905(3) | 0.14112(8) | 0.0314(8) |
| C12 | 0.95612(7) | 0.4661(3) | 0.18147(8) | 0.0345(9) |
| C13 | 0.94609(7) | -0.0873(3) | 0.21472(8) | 0.0399(9) |
| C14 | 0.94190(7) | -0.0119(3) | 0.25495(8) | 0.0367(9) |
| C15 | 0.92905(8) | 0.4621(3) | 0.33911(9) | 0.0424(10) |
| C16 | 0.88243(9) | 0.5069(4) | 0.33654(9) | 0.0583(11) |
| C17 | 0.86986(13) | 0.6450(5) | 0.34137(11) | 0.0816(16) |
| C18 | 0.96099(8) | -0.0805(3) | 0.05358(8) | 0.0384(9) |
| C19 | 1.00698(8) | -0.1144(3) | 0.04772(9) | 0.0454(10) |

Tabelle 36: Fortsetzung

| | | | | |
|-----|-------------|-------------|--------------|------------|
| C20 | 1.04223(9) | -0.0780(4) | 0.07491(10) | 0.0609(11) |
| O5 | 0.86929(5) | 0.61986(19) | 0.04171(5) | 0.0493(6) |
| O6 | 0.86364(5) | 0.17154(18) | -0.03242(5) | 0.0455(6) |
| O7 | 0.83660(5) | 0.24035(18) | 0.24083(5) | 0.0447(6) |
| O8 | 0.83297(5) | 0.20801(19) | 0.16683(5) | 0.0496(6) |
| N3 | 0.86682(5) | 0.3960(2) | 0.00481(6) | 0.0332(7) |
| N4 | 0.83436(5) | 0.0160(2) | 0.20382(6) | 0.0345(7) |
| C21 | 0.86471(6) | 0.4832(3) | 0.04316(8) | 0.0357(9) |
| C22 | 0.85689(6) | 0.4031(2) | 0.08448(7) | 0.0296(8) |
| C23 | 0.85209(5) | 0.2446(2) | 0.08387(7) | 0.0267(8) |
| C24 | 0.85427(6) | 0.1606(2) | 0.04424(7) | 0.0281(8) |
| C25 | 0.86196(6) | 0.2396(3) | 0.00259(8) | 0.0320(8) |
| C26 | 0.83766(6) | 0.1726(3) | 0.20544(8) | 0.0337(8) |
| C27 | 0.84345(6) | 0.2524(3) | 0.16338(7) | 0.0288(8) |
| C28 | 0.84548(6) | 0.1682(2) | 0.12381(7) | 0.0264(8) |
| C29 | 0.84126(6) | 0.0099(2) | 0.12316(7) | 0.0301(8) |
| C30 | 0.83574(7) | -0.0712(3) | 0.16496(8) | 0.0355(8) |
| C31 | 0.85450(7) | 0.4824(3) | 0.12355(8) | 0.0347(8) |
| C32 | 0.84769(6) | 0.4069(3) | 0.16290(8) | 0.0340(8) |
| C33 | 0.84966(6) | 0.0056(3) | 0.04464(8) | 0.0345(9) |
| C34 | 0.84299(7) | -0.0697(3) | 0.08407(8) | 0.0351(8) |
| C35 | 0.87569(8) | 0.4763(3) | -0.03607(9) | 0.0426(10) |
| C36 | 0.92320(9) | 0.5010(4) | -0.03549(9) | 0.0601(11) |
| C37 | 0.94047(15) | 0.6318(6) | -0.04007(12) | 0.0897(18) |
| C38 | 0.82927(9) | -0.0673(3) | 0.24520(9) | 0.0436(10) |
| C39 | 0.78300(9) | -0.1050(3) | 0.24868(10) | 0.0518(11) |
| C40 | 0.74859(10) | -0.0543(4) | 0.22361(11) | 0.0643(12) |
| O9 | 0.75595(5) | 0.66950(19) | 0.06552(5) | 0.0514(7) |
| O10 | 0.73456(5) | 0.22905(18) | 0.13644(5) | 0.0444(6) |
| N5 | 0.74441(5) | 0.4505(2) | 0.10090(6) | 0.0329(7) |
| C41 | 0.75161(7) | 0.5332(3) | 0.06303(8) | 0.0351(8) |
| C42 | 0.75426(6) | 0.4477(2) | 0.02100(7) | 0.0307(8) |
| C43 | 0.74891(6) | 0.2894(2) | 0.02019(7) | 0.0263(7) |
| C44 | 0.74146(6) | 0.2100(2) | 0.05922(7) | 0.0279(8) |
| C45 | 0.73956(6) | 0.2940(3) | 0.10170(8) | 0.0324(8) |
| C46 | 0.76182(7) | 0.5229(3) | -0.01721(8) | 0.0350(8) |
| C47 | 0.73622(7) | 0.0559(3) | 0.05737(8) | 0.0342(8) |
| C48 | 0.74290(8) | 0.5356(3) | 0.14301(9) | 0.0401(9) |
| C49 | 0.69892(8) | 0.5957(3) | 0.14767(10) | 0.0494(10) |
| C50 | 0.66304(9) | 0.5726(4) | 0.12074(11) | 0.0698(14) |

Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 93; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^lb

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| O1 | 0.0506(9) | 0.0409(10) | 0.0279(10) | 0.0025(8) | 0.0113(7) | -0.0023(7) |
| O2 | 0.1109(15) | 0.0316(12) | 0.0428(12) | -0.0020(9) | 0.0196(10) | -0.0015(10) |
| O3 | 0.0937(13) | 0.0339(12) | 0.0408(11) | -0.0013(9) | 0.0199(9) | 0.0086(9) |
| O4 | 0.0603(10) | 0.0513(12) | 0.0326(11) | 0.0089(9) | 0.0154(8) | 0.0006(8) |
| N1 | 0.0426(11) | 0.0293(12) | 0.0262(12) | -0.0018(9) | 0.0097(8) | -0.0027(9) |

Tabelle 37: Fortsetzung

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| N2 | 0.0413(11) | 0.0348(12) | 0.0262(11) | 0.0015(9) | 0.0102(8) | 0.0053(9) |
| C1 | 0.0241(11) | 0.0353(15) | 0.0311(15) | 0.0008(12) | 0.0051(10) | 0.0005(10) |
| C2 | 0.0235(11) | 0.0303(14) | 0.0253(14) | 0.0002(11) | 0.0026(9) | 0.0028(9) |
| C3 | 0.0226(11) | 0.0306(14) | 0.0277(14) | 0.0022(11) | 0.0034(10) | 0.0013(9) |
| C4 | 0.0347(12) | 0.0289(14) | 0.0288(14) | 0.0011(11) | 0.0066(10) | 0.0012(10) |
| C5 | 0.0520(15) | 0.0306(16) | 0.0345(15) | 0.0000(12) | 0.0094(11) | -0.0005(11) |
| C6 | 0.0432(13) | 0.0346(16) | 0.0295(15) | 0.0018(12) | 0.0070(11) | 0.0054(11) |
| C7 | 0.0299(11) | 0.0331(15) | 0.0274(14) | 0.0021(11) | 0.0070(10) | 0.0045(10) |
| C8 | 0.0223(10) | 0.0306(14) | 0.0260(14) | 0.0019(11) | 0.0048(9) | 0.0012(9) |
| C9 | 0.0253(11) | 0.0349(15) | 0.0280(14) | 0.0033(11) | 0.0046(10) | 0.0006(10) |
| C10 | 0.0288(12) | 0.0388(16) | 0.0302(15) | 0.0062(12) | 0.0066(10) | 0.0014(10) |
| C11 | 0.0363(13) | 0.0312(15) | 0.0271(14) | 0.0065(12) | 0.0061(10) | 0.0010(10) |
| C12 | 0.0455(14) | 0.0249(15) | 0.0338(16) | 0.0047(12) | 0.0080(11) | 0.0029(11) |
| C13 | 0.0555(15) | 0.0280(15) | 0.0374(16) | 0.0040(13) | 0.0106(12) | -0.0006(12) |
| C14 | 0.0423(13) | 0.0373(17) | 0.0315(15) | 0.0072(13) | 0.0090(11) | -0.0017(11) |
| C15 | 0.0527(16) | 0.0489(18) | 0.0274(16) | -0.0026(14) | 0.0117(12) | 0.0086(14) |
| C16 | 0.0566(18) | 0.074(2) | 0.0478(19) | -0.0074(16) | 0.0187(14) | 0.0182(18) |
| C17 | 0.082(3) | 0.104(3) | 0.062(2) | 0.003(2) | 0.0217(19) | 0.043(3) |
| C18 | 0.0458(15) | 0.0383(16) | 0.0311(15) | -0.0028(13) | 0.0063(12) | -0.0038(13) |
| C19 | 0.0584(18) | 0.0437(17) | 0.0359(16) | -0.0103(14) | 0.0127(14) | 0.0060(13) |
| C20 | 0.0484(18) | 0.080(2) | 0.055(2) | -0.0198(17) | 0.0104(16) | 0.0121(15) |
| O5 | 0.0707(11) | 0.0353(11) | 0.0453(11) | -0.0007(9) | 0.0193(8) | -0.0006(9) |
| O6 | 0.0571(10) | 0.0491(12) | 0.0325(10) | -0.0102(9) | 0.0139(8) | -0.0015(8) |
| O7 | 0.0581(10) | 0.0475(11) | 0.0302(10) | -0.0076(9) | 0.0118(8) | 0.0032(8) |
| O8 | 0.0721(11) | 0.0357(11) | 0.0432(11) | -0.0002(9) | 0.0154(8) | -0.0023(9) |
| N3 | 0.0359(10) | 0.0369(13) | 0.0281(12) | 0.0005(10) | 0.0088(8) | 0.0014(9) |
| N4 | 0.0407(10) | 0.0347(12) | 0.0292(12) | -0.0002(10) | 0.0084(9) | -0.0010(9) |
| C21 | 0.0345(12) | 0.0343(16) | 0.0389(16) | -0.0012(13) | 0.0073(11) | 0.0045(11) |
| C22 | 0.0273(11) | 0.0325(14) | 0.0291(14) | -0.0022(12) | 0.0043(10) | 0.0051(10) |
| C23 | 0.0217(11) | 0.0300(14) | 0.0273(14) | -0.0044(11) | 0.0004(9) | 0.0037(9) |
| C24 | 0.0221(11) | 0.0328(15) | 0.0290(14) | -0.0034(11) | 0.0022(9) | 0.0006(9) |
| C25 | 0.0259(11) | 0.0366(16) | 0.0340(15) | -0.0052(12) | 0.0064(10) | 0.0014(10) |
| C26 | 0.0300(12) | 0.0404(16) | 0.0307(15) | -0.0035(13) | 0.0050(10) | 0.0038(11) |
| C27 | 0.0232(11) | 0.0322(15) | 0.0308(14) | -0.0022(11) | 0.0037(9) | 0.0033(9) |
| C28 | 0.0201(11) | 0.0312(14) | 0.0274(14) | -0.0032(11) | 0.0016(9) | 0.0034(9) |
| C29 | 0.0275(11) | 0.0308(14) | 0.0314(14) | -0.0035(12) | 0.0023(10) | 0.0017(10) |
| C30 | 0.0379(13) | 0.0342(15) | 0.0347(16) | -0.0022(13) | 0.0064(11) | 0.0013(11) |
| C31 | 0.0382(13) | 0.0265(15) | 0.0393(16) | -0.0026(13) | 0.0052(11) | 0.0035(11) |
| C32 | 0.0323(12) | 0.0382(16) | 0.0309(15) | -0.0091(13) | 0.0030(10) | 0.0039(11) |
| C33 | 0.0352(13) | 0.0381(16) | 0.0306(16) | -0.0100(13) | 0.0059(11) | -0.0006(11) |
| C34 | 0.0381(13) | 0.0314(15) | 0.0360(16) | -0.0035(13) | 0.0062(11) | -0.0005(11) |
| C35 | 0.0480(15) | 0.0465(18) | 0.0343(17) | -0.0006(14) | 0.0097(12) | -0.0056(14) |
| C36 | 0.0588(18) | 0.078(2) | 0.0470(19) | -0.0004(17) | 0.0197(14) | -0.0170(19) |
| C37 | 0.097(3) | 0.112(4) | 0.065(2) | -0.020(2) | 0.028(2) | -0.051(3) |
| C38 | 0.0570(17) | 0.0424(17) | 0.0331(16) | 0.0018(14) | 0.0124(13) | 0.0005(14) |
| C39 | 0.067(2) | 0.0507(19) | 0.0412(17) | 0.0050(15) | 0.0190(15) | -0.0042(15) |
| C40 | 0.057(2) | 0.077(2) | 0.062(2) | 0.0048(18) | 0.0192(18) | -0.0122(17) |
| O9 | 0.0790(12) | 0.0331(11) | 0.0422(11) | -0.0002(9) | 0.0093(9) | 0.0011(9) |
| O10 | 0.0553(10) | 0.0472(11) | 0.0333(11) | 0.0059(9) | 0.0147(8) | -0.0029(8) |
| N5 | 0.0356(10) | 0.0342(13) | 0.0300(12) | 0.0006(9) | 0.0083(8) | 0.0013(8) |
| C41 | 0.0356(13) | 0.0370(16) | 0.0324(15) | 0.0034(13) | 0.0044(11) | 0.0032(11) |
| C42 | 0.0263(11) | 0.0332(15) | 0.0326(14) | 0.0045(12) | 0.0048(10) | 0.0030(10) |
| C43 | 0.0188(10) | 0.0296(14) | 0.0303(14) | 0.0061(11) | 0.0028(10) | 0.0028(9) |
| C44 | 0.0217(11) | 0.0324(14) | 0.0297(14) | 0.0059(11) | 0.0041(9) | 0.0013(10) |

Tabelle 37: Fortsetzung

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| C45 | 0.0254(11) | 0.0401(16) | 0.0324(15) | 0.0036(12) | 0.0063(10) | 0.0027(10) |
| C46 | 0.0367(13) | 0.0305(15) | 0.0378(16) | 0.0050(13) | 0.0059(11) | 0.0010(11) |
| C47 | 0.0319(12) | 0.0402(16) | 0.0308(15) | 0.0080(13) | 0.0062(11) | -0.0002(10) |
| C48 | 0.0465(15) | 0.0408(17) | 0.0337(16) | -0.0037(13) | 0.0085(12) | -0.0031(13) |
| C49 | 0.0530(17) | 0.0501(18) | 0.0474(18) | -0.0130(15) | 0.0146(14) | 0.0021(13) |
| C50 | 0.0492(19) | 0.093(3) | 0.068(2) | -0.0298(19) | 0.0120(17) | 0.0096(16) |

^[b] Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlänge und h_i den Reflektionsindices

Tabelle 38: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 93

| Atom | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------|-----------|-------------|------------------|
| H11 | 0.9636(6) | 0.451(2) | 0.1141(7) | 0.030(6) |
| H12 | 0.9569(6) | 0.570(3) | 0.1819(7) | 0.046(7) |
| H13 | 0.9464(7) | -0.200(3) | 0.2131(8) | 0.071(8) |
| H14 | 0.9380(6) | -0.073(2) | 0.2815(7) | 0.039(6) |
| H15A | 0.9495(7) | 0.548(2) | 0.3429(7) | 0.044(7) |
| H15B | 0.9386(7) | 0.395(3) | 0.3633(8) | 0.051(7) |
| H16 | 0.8611(10) | 0.428(4) | 0.3289(10) | 0.113(13) |
| H17A | 0.8918(11) | 0.728(4) | 0.3468(12) | 0.143(18) |
| H17B | 0.8382(9) | 0.667(3) | 0.3394(9) | 0.094(10) |
| H18A | 0.9464(6) | -0.012(2) | 0.0275(7) | 0.040(6) |
| H18B | 0.9446(6) | -0.172(2) | 0.0548(7) | 0.042(7) |
| H19 | 1.0092(7) | -0.162(2) | 0.0211(8) | 0.049(7) |
| H20A | 1.0418(7) | -0.016(3) | 0.1052(9) | 0.067(8) |
| H20B | 1.0695(8) | -0.104(3) | 0.0682(8) | 0.063(8) |
| H31 | 0.8592(6) | 0.589(2) | 0.1240(6) | 0.029(6) |
| H32 | 0.8471(6) | 0.462(2) | 0.1908(7) | 0.033(6) |
| H33 | 0.8509(5) | -0.050(2) | 0.0176(7) | 0.029(6) |
| H34 | 0.8404(7) | -0.180(3) | 0.0847(8) | 0.059(8) |
| H35A | 0.8595(7) | 0.576(3) | -0.0382(7) | 0.050(7) |
| H35B | 0.8633(6) | 0.415(2) | -0.0601(8) | 0.045(7) |
| H36 | 0.9437(10) | 0.415(4) | -0.0265(10) | 0.115(13) |
| H37A | 0.9199(10) | 0.718(4) | -0.0438(12) | 0.120(16) |
| H37B | 0.9736(11) | 0.639(4) | -0.0392(11) | 0.123(13) |
| H38A | 0.8422(7) | -0.002(3) | 0.2719(8) | 0.059(7) |
| H38B | 0.8468(6) | -0.157(3) | 0.2462(7) | 0.049(7) |
| H39 | 0.7803(7) | -0.171(3) | 0.2729(8) | 0.064(8) |
| H40A | 0.7505(9) | 0.020(3) | 0.1987(10) | 0.093(11) |
| H40B | 0.7192(8) | -0.086(3) | 0.2289(8) | 0.072(8) |
| H46 | 0.7656(6) | 0.632(2) | -0.0156(7) | 0.034(6) |
| H47 | 0.7316(6) | 0.004(2) | 0.0845(7) | 0.046(7) |
| H48A | 0.7629(7) | 0.616(3) | 0.1433(7) | 0.046(7) |
| H48B | 0.7532(6) | 0.464(3) | 0.1669(7) | 0.047(7) |
| H49 | 0.6991(7) | 0.663(3) | 0.1728(8) | 0.065(8) |
| H50A | 0.6616(7) | 0.511(3) | 0.0923(9) | 0.072(9) |
| H50B | 0.6337(8) | 0.623(3) | 0.1283(8) | 0.082(9) |

E.2 Gauss-Analyse der UV/Vis-Spektren von 99a, 100a und 1a in Chloroform

| Gauss-Parameter ^[a,b] | 99a | 100a | 1a |
|----------------------------------|------------|-------------|-----------|
| $\lambda_{\max}(1)$ | 528.3 | 527.2 | 526.3 |
| $2\sigma^2(1)$ | 0.121 | 0.135 | 0.123 |
| $E_{\max}(1)$ | 0.976 | 0.980 | 0.984 |
| $\lambda_{\max}(2)$ | 514.6 | 513.8 | 512.5 |
| $2\sigma^2(2)$ | 0.097 | 0.095 | 0.085 |
| $E_{\max}(2)$ | 0.280 | 0.268 | 0.250 |
| $\lambda_{\max}(3)$ | 490.8 | 489.9 | 489.4 |
| $2\sigma^2(3)$ | 0.272 | 0.286 | 0.268 |
| $E_{\max}(3)$ | 0.578 | 0.632 | 0.586 |
| $\lambda_{\max}(4)$ | 460.0 | 459.3 | 458.7 |
| $2\sigma^2(4)$ | 0.562 | 0.505 | 0.526 |
| $E_{\max}(4)$ | 0.208 | 0.231 | 0.212 |
| $\lambda_{\max}(5)$ | 434.8 | 438.2 | 436.0 |
| $2\sigma^2(5)$ | 0.160 | 0.076 | 0.127 |
| $E_{\max}(5)$ | 0.026 | 0.013 | 0.022 |
| $\lambda_{\max}(6)$ | 427.5 | 429.8 | 428.4 |
| $2\sigma^2(6)$ | 0.313 | 0.253 | 0.252 |
| $E_{\max}(6)$ | 0.031 | 0.049 | 0.044 |
| $\lambda_{\max}(7)$ | 410.9 | 412.7 | 412.2 |
| $2\sigma^2(7)$ | 1.790 | 1.768 | 0.777 |
| $E_{\max}(7)$ | 0.018 | 0.023 | 0.020 |

[a] λ in nm und σ in cm^{-1}

$$[b] E_{(\lambda)} = \sum_i E_{\max(i)} \cdot \exp\left(-\frac{10^8}{(\lambda - \lambda_{\max(i)})^2 \cdot 2\sigma_{(i)}^2}\right)$$

E.3 Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen

Die in der Arbeit synthetisierten und diskutierten Verbindungen wurden, soweit möglich nach der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry benannt, die üblicherweise nach dem Hantzsch-Widmann-Patterson-System durchgeführt wird¹³⁸. Gerade bei Perylenfarbstoffen ist dies jedoch nicht immer eindeutig und korrekt möglich. So wird der systematische Namen der monochromophoren Perylenbisimide normalerweise auf den größten Heterocyclus, in diesem Fall also ein Isochinolin, zurückgeführt. Bei größeren Strukturen oder gerade auch der Kombination von mehreren Chromophoren gelingt die systematische Nomenklatur jedoch häufig nicht mehr. Daher wurde bei einigen Beispielen die vereinfachte und in der Literatur bekannte Perylennomenklatur verwendet. Zur systematischen Benennung der diskutierten Verbindungen wurde zur Unterstützung das Programm AutoNom 2000 für MDL ISIS/Draw in der Version 2.5 verwendet.

E.4 Verwendete Abkürzungen und Einheiten

| | |
|------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 4-DMAP | 4-Dimethylaminopyridin |
| Å | Ångstrom, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| abs. | absolut |
| ATR | Abgeschwächte Total Reflexion |
| BBN | 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan |
| Ber. | Berechnet |
| bzw. | beziehungsweise |
| °C | Temperaturskala in Grad Celsius |
| CAS | „Chemical Abstract Service“ |
| cm⁻¹ | Wellenzahlen |
| δ | Chemische Verschiebung gegen den jeweiligen Standard in ppm |
| DBU | Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DCC | <i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid |
| DDQ | 2,3-Dichloro-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzochinon |
| DMAC | <i>N,N</i> -Dimethylacetamid |
| DMPU | 1,3-Dimethylhexahydro-2-pyrimidinon |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie |
| ε | Molarer Extinktionskoeffizient |
| ESR | Elektronenspinresonanz |
| EWG | Elektronenziehende Gruppe |
| Φ | Fluoreszenzquantenausbeute |
| Gef. | Gefunden |
| h | Stunde |
| HMRS | Hochauflösende Massenspektrometrie |

| | |
|----------------------|-----------------------------------------------------|
| Hz | Hertz |
| IR | Infrarot |
| IUPAC | „International Union of Pure and Applied Chemistry“ |
| LDA | Lithiumdiisopropylamid |
| LHMDS | Lithiumhexamethyldisilazan |
| Lit. | Literatur |
| M | molar |
| mg | Milligramm = 10^{-3} g |
| MHz | Megahertz = 10^3 Hz |
| μmol | Mikromol = 10^{-6} Mol |
| Min | Minute |
| mL | Milliliter = 10^{-3} L |
| mmol | Millimol = 10^{-3} Mol |
| Mol% | Molprozent |
| Mp | Molekulargewicht am Detektionsmaximum |
| MS | Massenspektrometrie |
| NIR | Nahes Infrarot |
| nm | Nanometer = 10^{-9} m |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| PD | Polydispersivität, $PD = \frac{M_w}{M_n}$ |
| ppm | Parts per million |
| proz. | prozentig |
| R | Rest |
| R_f | Retentionsfaktor |
| sog. | sogenannt |
| Temp. | Temperatur |

| | |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------|
| TFA | Trifluoressigsäure |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Tetramethylsilan |
| UV | Ultraviolett |
| UV/Vis | Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich |
| z. T. | zum Teil |

E.5 Verwendete Feinchemikalien

(2-Cyanoethyl)-*N,N*-diisopropyl-phosphonamidchlorid, Fluka, ≥ 98 %;

1-Amino-3-buten Hydrochlorid, Aldrich, 97 %;

1-Brom-2-methylpropan, Merck;

1-Brompropan, Aldrich, ≥ 98 %;

1-Hydroxyaceton, Fluka, technisch;

1-Iodbutan, EGA, 99 %;

1-Iodhexan, Aldrich, 98 %;

1-Iodoctan, Merck, 98 %;

1-Pentanol, Aldrich, 99 %;

1-Penten, Fluka, ≥ 95 %;

2-Amino-5-bromobenzonitril, Acros, 97 %;

2-Aminoethanol, Aldrich, 99 %;

2-Iodpropan, Fluka, ≥ 97 %;

2-Phenyl-isoindol-1,3-dion, Aldrich, 98 %;

4-Aminostyrol, Acros, 90 %;

4-Aminozimtsäure Hydrochlorid, Aldrich, 97 %;

4-Brom-2,6-dichloranilin, Alfa Aesar;

4-Brom-2-fluoranilin, Aldrich, 97 %;

4-Bromanilin, Acros, 98 %;

4-Chloranilin, Fluka, ≥ 97 %;

4-DMAP, Aldrich, 98 %;

4-Methoxyphenol, Merck, 98 %;

4-Pentensäurenitril, Aldrich, 97 %;

5-Amino-1-pentanol, Merck, 98 %;

5-Hexensäurenitril, Aldrich, 95 %;

6-Heptensäurenitril, Aldrich, 98 %;

9-BBN, 0.5 M Lösung in THF, Aldrich;

Allylamin, Fluka, 98 %;

Allylbromid, EGA, technisch;

Allylcyanid, Fluka, 98 %;

Anilin, Merck, 98 %;

Anilin-2,3,4,5,6-d₅, Aldrich, 98 Atomprozent Deuterium;

Benzo[*de*]isochromen-1,3-dion, Aldrich, 98 %;

Boran Tetrahydrofuran-Komplex-Lösung, 1 M, Fluka;

Bortrifluoretherat, ~ 48 % BF₃, Fluka;

Brombenzol, Merck, 98 %;

Benzylbromid, Merck, 98 %;

Catecholboran, Fluka, technisch;

Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Acros, 98 %;

Dibenzo[*c,e*]oxepin-5,7-dion, Aldrich, 98 %;

Dichloro-dicyano-1,4-benzochinon, Fluka, ≥95 %;

Dicyclohexylcarbodiimid, Aldrich, technisch;

Dicyclopentadien, Fluka, ≥ 95 %;

Diisopropylamin, Fluka, ≥ 98 %;

Diisopropylethylamin, Fluka, > 98 %;

Essigsäureanhydrid, Fluka, ≥ 99 %;

Ethylformiat, Merck, 98 %;

Grubbs-Katalysator der 2. Generation, Aldrich;

Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation, Aldrich;

Hydrazinhydrat Lösung, Aldrich, technisch;

Imidazol, BASF, technisch;

Isobenzofuran-1,3-dion, Acros, 99+ %;

Isochromeno[6,5,4-def]isochromen-1,3,6,8-tetraon, BASF, technisch;

Isopropylformiat, Aldrich, 98 %;

Lithiumaluminiumhydrid, Acros, 95 %;

Lithiumhexamethyldisilazan, 1 M Lösung in THF, Aldrich;

Methansulfonylchlorid, Acros, 99.5 %;

Methylformiat, Merck, 98 %;

Natriumazid, Acros, 98 %;

Natriumcyanid, Merck, 99 %;

Natriummethoxylat, Merck, 98 %;

n-Butyllithiumlösung, 2.5 M in Hexanfraktionen, Aldrich;

N-Ethyl-maleinimid, Aldrich, 98 %;

N-Phenyl-maleinimid, Aldrich, 97 %;

Palladium, 5 % auf Aktivkohle, Aldrich;

Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon, BASF, technisch;

Phosphortribromid, Merck, 98 %;

Pyren, BASF, technisch;

Pyridin, Grüssing, 98 %;

Red-Al[®], 70 proz. Lösung in Toluol, Aldrich;

Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid, Fluka, ≥ 90 %;

Tetrachloro-1,4-benzochinon, Fluka, $\geq 99\%$;

TFA, Jansen, 98 %;

Triaminobenzol Dihydrochlorid, Acros, 99 %;

Wasserstoffperoxidlösung, 30 % in Wasser, Aldrich;

Zinkacetat Dihydrat, Aldrich, ≥ 98 %;

E.6 Abbildungsverzeichnis

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Allgemeine Struktur von [m.n]Paracyclophanen | 3 |
| Abbildung 2: Schematische Darstellung des Chauvin-Metathese-Mechanismus | 4 |
| Abbildung 3: Kommerziell erhältliche Katalysatoren von Grubbs (li.) und Schrock (re.) | 4 |
| Abbildung 4: Perylen-bis(dicarboximide); an den Stickstoffatomen befinden sich sowohl im HOMO, als auch im LUMO Orbitalknoten | 5 |
| Abbildung 5: Schematische Darstellung der Kondensation zu symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen (I) und unsymmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen (II) | 8 |
| Abbildung 6: Synthese von Halogenaryl-substituierten Perylenbis(dicarboximiden) | 9 |
| Abbildung 7: Allgemeines Schema von symmetrisch-substituierten, ungesättigten Perylenbisimiden | 11 |
| Abbildung 8: Zweifache Alkylierung der ungesättigten Säurenitrile in α -Position (R = <i>iso</i> -Propyl, Butyl, Hexyl, Ocytl) | 11 |
| Abbildung 9: Verzweigte, ungesättigte Säurenitrile 4a-h mit jeweils zugehöriger Ausbeute der Alkylierung | 12 |
| Abbildung 10: Reduktion der Nitrile zu primären Aminen | 13 |
| Abbildung 11: Retrosynthetische Überlegungen zur Herstellung von 7 | 15 |
| Abbildung 12: Retrosynthetische Überlegungen zu Darstellung von Cyclopent-3-en-Amin 6 | 15 |
| Abbildung 13: Darstellung von Hepta-1,6-dien-4-ol 15 | 16 |
| Abbildung 14: Darstellung von Hepta-1,6-dien-4-yl-methansulfonat 16 | 16 |
| Abbildung 15: Darstellung von 4-Aminohepta-1,6-dien 8 | 17 |
| Abbildung 16: Kondensation von 2 mit 8 zur Synthese von 9 | 17 |
| Abbildung 17: Grignard-Reaktion von Allylbromid und Ethylformiat in Diethylether | 18 |
| Abbildung 18: Grignard-Reaktion von Ethylformiat mit 1-Brompropan | 19 |
| Abbildung 19: Grignard-Reaktionen mit aromatischen Resten | 19 |
| Abbildung 20: Absorptionsspektren von Diphenylmethanol 19 (rot), 20 (dunkelblau), Toluol (magenta), Benzylalkohol (schwarz) und Diphenylmethan (hellgrün) | 21 |
| Abbildung 21: Symmetrisch substituierte Farbstoffe 23a-h mit dreifach verzweigten Alkylresten | 22 |
| Abbildung 22: Farbstoffe 23a-h | 23 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 23: Synthese-Schema I von unsymmetrisch substituierten Perylenbisimiden | 24 |
| Abbildung 24: Synthese-Schema II von Mono-Imid-Mono-Anhydrid-Derivaten in Variante der Vorschrift von Tröster..... | 26 |
| Abbildung 25: Schematische Reaktionsführung für <i>N</i> -Vinyl-substituierte Perylenbisimide..... | 27 |
| Abbildung 26: Derivatisierungsprodukte der Farbstoffe 41 und 42 mit guten Abgangsgruppen in basischer Lösung..... | 28 |
| Abbildung 27: Nebenprodukte der Synthese von 48 | 29 |
| Abbildung 28: Schematischer Aufbau des farbgebenden Systems eines Perylenbisimides..... | 30 |
| Abbildung 29: Reaktionsschema der Umsetzung symmetrisch substituierten Perylenbisimiden mit Natriummethylat..... | 31 |
| Abbildung 30: Synthese von β -hydroxylierten Aminen | 32 |
| Abbildung 31: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 1c (rote Linien) und 52c (rote Linien) | 33 |
| Abbildung 32: Nebenprodukt der Imid-Hydrolyse an β -Hydroxysubstituierten Farbstoffen | 33 |
| Abbildung 33: Nebenprodukte bei der Methoxylierung mit hydrolyse-stabilen Farbstoffen | 34 |
| Abbildung 34: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe 1a (rot), 52c (grün), Rhodamin B (blau) und Atto 590 (magenta) als Lösung in Chloroform; links oben: Photostabilitäten der vier Farbstoffe | 35 |
| Abbildung 35: Xanthenfarbstoffe Rhodamin B (links) und Atto 590 (rechts); Atto 590 ist als 2,4- und 2,5-Dicarboxyphenyl Isomerengemisch erhältlich | 35 |
| Abbildung 36: Einfache Kern-Hydroxilierung von 1a durch das Gemisch Natriummethylat/DMSO..... | 36 |
| Abbildung 37: UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren von 1a, dem Phenol-Derivat 56 sowie dem Anion 57..... | 37 |
| Abbildung 38: Optische Titration von 56 in Chloroform mit Diisopropylethylamin in 1cm Küvetten..... | 38 |
| Abbildung 39: Schematische Darstellung des Protonentransfers nach Förster und Weller; 56* und 57* sind die angeregten Zustände von 56 und 57..... | 39 |
| Abbildung 40: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum nach dem intermolekularen Protonentransfer-Mechanismus | 39 |
| Abbildung 41: UV/Vis-Spektren des Reaktionsgemisches 1a/DMSO/Natriummethylat (grün), sowie des Farbstoffs 56 gelöst in DMSO (blau) und in DMSO/Essigsäure (pink); die neu entstandenen Absorptionsmaxima sind mit Pfeilen gekennzeichnet | 41 |
| Abbildung 42: Gezielte Absorptionssteuerung durch Variationen des aromatischen Perylen- Systems | 42 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 43: Synthese von Benzo[ghi]peryleneanhydrid | 43 |
| Abbildung 44: Benzo[ghi]perylene 58, 59 und 60 | 43 |
| Abbildung 45: Zwei unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung von Benzo[ghi]trisimid ausgehend von dem Anhydriden 58 und 60 | 44 |
| Abbildung 46: UV/Vis-Absorptions- und Emissionsspektrum der Benzo[ghi]perylentrisimide 61 (rote Linien) und 62 (grüne Linien) | 45 |
| Abbildung 47: Produkt der Kondensation von 58 mit 2,2-Dibutylhex-5-enylamin | 46 |
| Abbildung 48: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Benzo[ghi]perylene 64 (blaue Linien), 65 (rote Linien) und 66 (grüne Linien) | 47 |
| Abbildung 49: Ausbeuten, Quantenausbeuten und R_f -Werte der Benzo[ghi]perylene 64, 65 und 66; Dünnschichtchromatogramm der Farbstoffe 65 und 66 in Chloroform über Kieselgel | 48 |
| Abbildung 50: Röntgen-Kristallstrukturanalysen von <i>N</i> -Phenylphthalimid 67 (li.) und <i>N</i> -Phenyl- d_5 -phthalimid 68 (re.) | 49 |
| Abbildung 51: Elementarzellen der Phthalimide 67 (oben) und 68 (unten) | 49 |
| Abbildung 52: DSC-Messkurven der Verbindungen 68 (schwarze Linie) und 67 (rote Linie) | 50 |
| Abbildung 53: Diffraktogramme von 67 (oben), 68 (unten) und geschmolzenem 68 (mitte) | 50 |
| Abbildung 54: Temperaturabhängige Protonen-NMR-Spektren der Verbindungen 65 (li.) und 66 (re.) zwischen -50 und +50 °C (von vorne nach hinten) | 51 |
| Abbildung 55: Temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen des Farbstoffs 65 | 53 |
| Abbildung 56: Temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen des Farbstoffs 66 | 53 |
| Abbildung 57: Schematische Clar-Coronon-Synthese an Perylen mit Maleinimiden | 54 |
| Abbildung 58: Schema der Clar-Coronon-Synthese mit Maleinimiden an Perylentetracarbonsäurederivaten | 55 |
| Abbildung 59: Substituierte Coronon-Derivate 70a und 70b | 56 |
| Abbildung 60: UV/Vis-Spektren der Coronene 70a (rote Linie) und 70b (grüne Linie); pinke Linien: UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren des Perylen-tetraisobutylesters 69 | 57 |
| Abbildung 61: Struktur von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-tetraisobutylester 69 nach Röntgen-Kristallstrukturanalyse | 58 |
| Abbildung 62: Schichten der Kristallstruktur von 69 | 58 |
| Abbildung 63: Blick entlang Achsen der Elementarzelle | 59 |
| Abbildung 64: Synthese von einfachen Imidazoloperyleneimiden | 60 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 65: Synthese von linear erweiterten, bathochrom absorbierenden Monochromophoren | 61 |
| Abbildung 66: Verdünnungsreihe <i>cis</i> -BABIP (71b) in 1cm Küvetten..... | 62 |
| Abbildung 67: Verdünnungsreihe <i>trans</i> -BABIP (71a) in 1cm Küvetten | 62 |
| Abbildung 68: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 71b (rot) und 71a (grün) | 63 |
| Abbildung 69: Synthese von gemischten Benzimidazolo-Perylenimiden 72a und 72b..... | 64 |
| Abbildung 70: Monochromophore Nebenprodukte bei der Synthese von Benzimidazolo-Perylenimiden | 65 |
| Abbildung 71: UV/Vis-Absorptionsspektren der isomeren Bichromophore 72a (blaue Linien) und b (magenta farbene Linien), sowie den Monochromophoren 73a (grüne Linien) und b (rote Linien). | 65 |
| Abbildung 72: Fluoreszenzverhalten von 72a in basischer (li.) und saurer (re.) Lösung..... | 66 |
| Abbildung 73: Isomerisierung der beiden Bichromophore in saurer Lösung. | 67 |
| Abbildung 74: Darstellung von siebengliedrigen Mono(dicarboximiden)..... | 69 |
| Abbildung 75: UV/Vis-Spektren der Siebenring-Mono(dicarboximid) 75a (blaue Linie), 75b (grüne Linie) und 75c (rote Linie) in Chloroform | 70 |
| Abbildung 76: Röntgen-Kristallstrukturen von 75a und 75b | 70 |
| Abbildung 77: rechts: Signale der Methin-Gruppen von 1a und 75b im Protonen-Kernresonanzspektrum; links: theoretisches Aufspaltungsmuster | 71 |
| Abbildung 78: Anordnung der Moleküle von 75b in der Elementarzelle | 72 |
| Abbildung 79: Anordnung der Moleküle von 75a im Kristallverband..... | 73 |
| Abbildung 80: Allgemeines Reaktionsschema der Kondensationen von 5,11-Bis-(Alkyl/Aryl)-5,11-diaza-dibenzo[<i>ef,kl</i>]heptalen-4,6,10,12-tetraonen 76 | 73 |
| Abbildung 81: Publizierter Reaktionsmechanismus der ozonolytischen Oxidation von Pyren zu 5,11-Dioxa-dibenzo[<i>ef,kl</i>]heptalen-4,6,10,12-tetraon 76..... | 74 |
| Abbildung 82: 5,11-Bis-(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-5,11-diazadibenzo[<i>ef,kl</i>]heptalen-4,6,10,12-tetraon 77a und 5,11-Bis-(1-butylpentyl)-5,11-diazadibenzo[<i>ef,kl</i>]heptalen-4,6,10,12-tetraon 77b | 74 |
| Abbildung 83: Strukturen der kristallinen Perylenbisimide | 76 |
| Abbildung 84: Röntgen-Kristallstruktur von Indanthrenrot GG (1f); Blick entlang der <i>N-N</i> -Verbindungsachse (li.) und senkrecht dazu (re.) | 77 |
| Abbildung 85: Röntgen-Kristallstruktur der Verbindung 43 | 77 |
| Abbildung 86: Röntgenkristallstrukturanalyse von 23d..... | 78 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 87: Röntgen-Kristallstrukturen der Perylenbisimide 1d (li.) und 1f (re.)..... | 79 |
| Abbildung 88: Festkörperspektren der Farbstoffe 1d, 23d und 43..... | 79 |
| Abbildung 89: Formulierung des Metathese-Mechanismuses nach Chauvin ¹⁸ ; obwohl nicht explizit dargestellt repräsentieren alle Schritte Gleichgewichtsprozesse | 82 |
| Abbildung 90: Kreuzmetathese an olefin-substituierten Perylenfarbstoffen | 82 |
| Abbildung 91: Grubbs-Katalysator der 2. Generation (li.) und Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation (re.)..... | 83 |
| Abbildung 92: Kreuzmetathese von 29 und 36 zur Synthese der Homobichromophore 78 und 79 | 84 |
| Abbildung 93: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Bichromophor 78 (grüne Linie) und Monochromophor 29 (rote Linie); die Fluoreszenzspektren wurden nicht korrigiert. | 85 |
| Abbildung 94: Edukte für die Synthese von 80 und 81..... | 85 |
| Abbildung 95: Unlösliche Homobichromophore 80 und 81 | 86 |
| Abbildung 96: Instabile Homobichromophore 82 und 83..... | 86 |
| Abbildung 97: [12.12]Perylenophan 84 | 88 |
| Abbildung 98: Perylenophane 85 | 89 |
| Abbildung 99: ⁴¹ links: Aufspaltung der elektronischen Übergänge nach Davydov; rechts: Synchronisation der Elektronenbewegung in einem <i>J</i> -Typ-Aggregat (α) und einem <i>H</i> - Typ-Aggregat (β) | 89 |
| Abbildung 100: UV/Vis- und Absorptionsspektren von 85 (rote Linien) verglichen mit dem Monochromophor 1a (schwarze Linien); es wurden jeweils die Schwerpunkte der Spektren eingezeichnet | 90 |
| Abbildung 101: Perylenophane 86 und 87 | 91 |
| Abbildung 102: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Perylenophane 85 (grüne Linien), 86 (rote Linien) und 87 (blaue Linien) verglichen mit dem Monochromophor 1a (orange Linien) | 91 |
| Abbildung 103: Optische Spektren eines der Nebenprodukte der Umsetzung von 23c mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation | 92 |
| Abbildung 104: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der drei Produktfraktionen (1. Fraktion rot, 2. Fraktion schwarz, 3. Fraktion grün) der Umsetzung von 1a mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator in THF | 93 |
| Abbildung 105: Vergleich der Signale der aromatischen Protonen von 1a (blau) mit dem Reaktionsprodukt von 1a mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation in THF (magenta)..... | 94 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 106: Cyclophan 88..... | 94 |
| Abbildung 107: Optischen Spektren des unsymmetrischen Perylenophans 88..... | 95 |
| Abbildung 108: Lineare Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute von 88 im binären Gemisch aus 1,1,1-Trichlorethan/1-Butanol; die Abszisse beschreibt den Anteil an 1-Butanol zwischen 0 und 100 Prozent | 96 |
| Abbildung 109: Unsymmetrische Perylenophane 89a und 89b | 96 |
| Abbildung 110: Optische Spektren der Perylenophane 89a (rote Linie) und 89b (grüne Linie) . | 97 |
| Abbildung 111: Synthese des Naphthalinbisimides 91 | 98 |
| Abbildung 112: Syntheseversuch des Cyclophanes 92 ausgehend von 91 | 99 |
| Abbildung 113: Strukturformel und Röntgen-Kristallstruktur von 2,7-Diallylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon 93..... | 99 |
| Abbildung 114: 2,7-Di-but-3-enylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon 95..... | 100 |
| Abbildung 115: Schema der Synthese von Isomeren Triaminotriquinan-Systemen..... | 102 |
| Abbildung 116: Isomere Trichromophore 99 und 100 | 103 |
| Abbildung 117: Quantenchemisch berechnete Strukturen der Trichromophore 99a (re.) und 100a (li.)..... | 104 |
| Abbildung 118: Vergleich der beiden isomeren Trichromophore 99a und 100a mit dem Monochromophor 1a..... | 105 |
| Abbildung 119: Gauss-Analyse der Trichromophore 99a und 100a, sowie dem Referenzfarbstoff 1a..... | 105 |

E.7 Tabellenverzeichnis

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 1: Dreifach-verzweigte Amine mit terminalen Olefineinheiten; n bezieht sich auf Abbildung 10 | 13 |
| Tabelle 2: Grignard-Reaktionen mit aromatischen Resten..... | 20 |
| Tabelle 3: Unsymmetrisch substituierte Farbstoffe nach Synthese-Schema I | 24 |
| Tabelle 4: Screeningversuche zur partiellen Verseifung der Bisimide 23a und 23b..... | 25 |
| Tabelle 5: Unsymmetrisch substituierte Farbstoffe nach Synthese-Schema II | 26 |
| Tabelle 6: Verschiedene Substituenten der Farbstoffe 1, 51 und 52..... | 32 |
| Tabelle 7: Kristallographische Daten von 2,9-Bis-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9- def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon..... | 260 |
| Tabelle 8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 23d; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. | 261 |
| Tabelle 9: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 23d; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b] | 262 |
| Tabelle 10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 23d | 263 |
| Tabelle 11: Kristallographische Daten von 2-Allyl-9-(2,2-dibutylhept-6-enyl)anthra[2,1,9- def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon..... | 264 |
| Tabelle 12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 43; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. | 265 |
| Tabelle 13: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 43; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b] | 266 |
| Tabelle 14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 43 | 267 |
| Tabelle 15: Kristallographische Daten von 2-Phenylisindol-1,3-dion | 269 |
| Tabelle 16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 67; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. | 270 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 17: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 67; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b] | 271 |
| Tabelle 18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 67..... | 271 |
| Tabelle 19: Kristallographische Daten von 2-Phenyl- <i>d</i> ₅ -isoindol-1,3-dion | 272 |
| Tabelle 20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 68; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. | 273 |
| Tabelle 21: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von $\times \times$; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b] | 274 |
| Tabelle 22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome und -isotope von 68..... | 274 |
| Tabelle 23: Kristallographische Daten von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-tetraisobutylester | 275 |
| Tabelle 24: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 69; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. | 276 |
| Tabelle 25: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 69; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b] | 277 |
| Tabelle 26: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 69..... | 277 |
| Tabelle 27: Kristallographische Daten von 6-(2,5-Di- <i>tert</i> -butyl-phenyl)dibenzo[<i>c,e</i>]azepin-5,7-dion | 279 |
| Tabelle 28: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 75a; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. | 280 |
| Tabelle 29: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 75a; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b] | 281 |
| Tabelle 30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 75a..... | 282 |
| Tabelle 31: Kristallographische Daten von 6-(1-Butylpentyl)dibenzo[<i>c,e</i>]azepin-5,7-dion | 283 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabelle 32: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 75b; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. | 284 |
| Tabelle 33: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 75b; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b] | 285 |
| Tabelle 34: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 75b | 286 |
| Tabelle 35: Kristallographische Daten von 2,7-Diallylbenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8-tetraon | 287 |
| Tabelle 36: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff von 93; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. | 288 |
| Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 93; Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2) \sum_j^i (h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome. ^[b] | 289 |
| Tabelle 38: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 93 | 291 |

F.LITERATUR

- ¹ H. Valladas, J. Clottes, J.-M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, 413, 479.
- ² F. Delamare, B. Guineau, *Colors – The Story of dyes and Pigments*, 1. Aufl., Harry N. Abrahams Inc., New York **2000**.
- ³ R. J. Blanch, *International Journal of Symbology* **1972**, 3, No. 3,1.
- ⁴ *Anzeiger des Germanischen Nationalmuseums und Berichte aus dem Forschungsinstitut für Realienkunde*, (Hrsg. Germanisches Nationalmuseum, Nürnberg **1993**, 240-252.
- ⁵ F. Irsigler, A. Lassotta, *Bettler und Gaukler, Dirnen und Henker*, 7. Aufl., DTV, München **1996**, 196.
- ⁶ C. Ferner, *Diplomarbeit*, University of applied Sciences Hamburg, **2004**.
- ⁷ H. Zollinger, „Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments“, 2nd edn., VCH, Weinheim, **1991**.
- ⁸ W. Herbst, K. Hunger, „Industrielle Organische Pigmente. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung“, 2nd edn., VCH, Weinheim, **1995**.
- ⁹ H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309-1343.
- ¹⁰ J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, 180, 385.
- ¹¹ „The Photosynthetic Reaction Center“, Hrsg. J. R. Norris und J. Deisenhofer, Academic Press, San Diego, **1993**.
- ¹² G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature (London)* **1995**, 374, 517.
- ¹³ D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6132-6141.
- ¹⁴ H. S. Eleuterio, *Ger. Offen* DE 1072811 (1. Juni, **1960**); *Chem. Abstr.* **1961**, 55, 16005.
- ¹⁵ H. S. Eleuterio, *J. Mol. Catal.* **1991**, 65, 55.
- ¹⁶ G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, *Makro. Mol. Chem.* **1966**, 91, 87.
- ¹⁷ N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327; N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4133.
- ¹⁸ J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- ¹⁹ H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529-535.
- ²⁰ H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641-4645.
- ²¹ H. Langhals, *D. O. S.* 3016764 (30. April, **1980**), *Chem. Abstr.* **1982**, 96, P70417x.
- ²² H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chemie* **1991**, 333, 733-748.

- ²³ H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919-2922.
- ²⁴ H. Langhals, R. Ismael, O. Yürük, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5435-5441.
- ²⁵ H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2479-2480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2427-2428.
- ²⁶ H. Langhals, M. Rauscher, *Ger. Offen.* DE 102005060074.3 (15. Dezember 2005)
- ²⁷ H. G. O. Becker et al., *Organikum*, 22. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- ²⁸ D. P. Curran, S. A. Gothe, S.-M. Choi, *Heterocycles* **1993**, *35*, 1371-1393.
- ²⁹ S. Ma, B. Ni, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3286-3300.
- ³⁰ M. P. Doyle, A. J. Catino, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 925-928.
- ³¹ V. Grignard, *Compt. rend.* **1901**, *132*, 336-338.
- ³² G. Picotin, Ph. Miginiac, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4551-4552.
- ³³ L. I. Zakharkin, L. P. Sorokina, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1967**, *3*, 1758-1762.
- ³⁴ A. Werner, A. Grob, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 2887-2903.
- ³⁵ A. L. Johnson, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5220-5222.
- ³⁶ D. L. J. Clive, P. C. Anderson, N. Moss, A. Singh, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1641-1647.
- ³⁷ H. Langhals, J. Gold, *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 2832-2836.
- ³⁸ H. Tröster, *Dyes Pigm.* **1983**, *4*, 171-177.
- ³⁹ F. Wetzel, *Dissertation*, Universität München, **2003**.
- ⁴⁰ M. Speckbacher, *Dissertation*, Universität München, **2000**.
- ⁴¹ S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- ⁴² H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 3016764 (30. April, **1980**); *Chem. Abstr.* **1982**, *96*, P70417x.
- ⁴³ S. Dähne, U. Resch-Genger, O. S. Wolfbeis (eds.) *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications*, *NATO ASI Series*, 3. *High Technology – Vol 52*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1998**, ISBN 0-7923-5101-0.
- ⁴⁴ C. Kohl, S. Becker, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2002**, 2778-2779.
- ⁴⁵ M. Tian, S. Tatsura, M. Furuki, I. Iwasa, L. S. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *124*, 348-349.
- ⁴⁶ H. Langhals, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4422-4424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4286-4288.

- 47 H. Langhals, *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 1309-1343.
- 48 M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, 1. ed., Plenum Press, New York, **1975**, S. 410-418; ISBN 0-306-20010-4.
- 49 D. Hellwinkel, H. Stahl, H. G. Gaa, R. Gottfried, *Phosphorous Sulfur* **1983**, *18*, 121-124; *Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 22633.
- 50 D. Hellwinkel, H. G. Gaa, R. Gottfried, *Zeitschr. f. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 1045-1060.
- 51 Y. Zhao, W. M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047-7050.
- 52 M. I. Rudkevich, T. A. Korotenko, *Vestn. Khar'kov Politekh. Inst.* **1969**, *41*, 21-26.
- 53 H. Langhals, P. Blanke, *Ger. Offen.* DE 101321116.3 (3. Juli, **2001**); *Chem. Abstr.* **2003**, *138*, 138778.
- 54 P. Karpukhin, T. A. Korotenko, M. I. Rudkevich, *U. S. S. R. Patent* SU 206782 (5. Mai, **1966**), *Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 20409.
- 55 M. I. Rudkevich, T. A. Korotenko, *Ref. Zh., Khim.* **1970**, 11B288; *Chem. Abstr.* **1971**, *75*, 7375.
- 56 BASF AG (Erf. G. Seybold, A. Stange) *Ger. Patent* DE 3545004 (19. Dezember, **1985**); *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 77134.
- 57 M. O. Vysotsky, V. Böhmer, F. Würthner, Chang-Cheng You, K. Rissanen, *Org. Letters* **2002**, *4*, 2901-2904.
- 58 R. Iden, G. Seybold, A. Stange, H. Eilingfeld, *Forschungsber.-Bundesminist. Forsch. Technol., Technol. Forsch. Entwickl.* **1984**, BMBF-FB-T 84-164; *Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 150903.
- 59 H. Langhals, R. El-Shistawy, P. v. Unold, M. Rauscher, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4642-4645.
- 60 H. Langhals, P. v. Unold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2436-2439; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2234-2236.
- 61 M. Nakatsuka, N. Kitamoto, (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1998**, JP 10060426 (21. August, **1996**); *Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 250505.
- 62 H. Langhals, H. Jaschke, H. Bastani-Oskoui, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4313-4321.
- 63 P. v. Unold, *Dissertation*, Universität München, **1995**.
- 64 S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172-174.
- 65 H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716-718; *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, R9816q.
- 66 H. Langhals, M. Rauscher, *German Offen.*, DE 102006048638.2 (13. Oktober, **2006**).

- 67 A. W. Williams, G. T. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1972**, 1194-1200.
- 68 Th. Förster, *Naturwiss.* **1949**, *36*, 186-187.
- 69 Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 42-46.
- 70 Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **1950**, *54*, 531-535.
- 71 A. Weller, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 956.
- 72 J. J. Haga, B. R. Russell, J. F. Chapelt, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **1971**, *3*, 521-525.
- 73 T. J. Wallace, A. Schriesheim, N. Jacobson, *Chemistry and Industry* **1964**, *29*, 1316-1317.
- 74 J. Meisenheimer, *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, *323*, 205.
- 75 H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- 76 E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616.
- 77 E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, New York, **1964**.
- 78 P. Blanke, *Diplomarbeit*, Universität München, **1999**.
- 79 C. L. Mazzitelli, J. S. Brodbelt, J. T. Kern, M. Rodriguez, S. M. Kerwin, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 593-604.
- 80 M. Speckbacher, J. Baumeister, T. Krause, *Ger. Offen.* DE 102004060033 (29. Juni, **2006**); *Chem. Abstr.* **2006**, *145*, 69346.
- 81 P. Destruel, H. Bock, I. Seguy, P. Jolinat, M. Oukachmih, E. Bedel-Pereira, *Polymer International* **2006**, *55*, 601-607.
- 82 M. Oukachmih, P. Destruel, I. Seguy, G. Ablart, P. Jolinat, S. Archambeau, M. Mabilia, S. Fouet, H. Bock, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2005**, *85*, 535-543.
- 83 H. Langhals, S. Kirner, P. Blanke, M. Speckbacher, *PCT Int. Appl.* WO 0023446; *Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 309704q.
- 84 S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Eur. J.*, Early View, veröffentlicht am 17. November 2006.
- 85 H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. von Unold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 143-145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 201-203.
- 86 H. Langhals, H. Jaschke, P. von Unold, U. Ring, *J. Inform. Reordering.* **2000**, *25*, 195-110.
- 87 R. Ismael, *Dissertation*, Universität München, **1998**.
- 88 R. C. Fuson, *Chem. Reviews* **1935**, *16*, 1-27.

- ⁸⁹ H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998-1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 952-955.
- ⁹⁰ H. Langhals, S. Grundner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2373-2376.
- ⁹¹ O. K. Goins, R. L. van Deusen, *J. Poly. Sc., Polym. Lett.* **1968**, *6*, 821-825.
- ⁹² K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K.-W. Shen, S. J. La Placa, W. C. Hamilton, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7402-7406.
- ⁹³ K. E. Pryor, G. W. Shipp Jr., D. A. Skyler, J. Rebek Jr., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4107-4124.
- ⁹⁴ W. F. O'Connor, E. J. Moriconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4044-4045.
- ⁹⁵ M. Rauscher, *Diplomarbeit*, Universität München, **2004**.
- ⁹⁶ R. H. Callighan, P. X. Masciantonio, M. J. Grubber, M. S. Morgan, *I&EC Prod. Res. Dev.* **1969**, *4*, 427-428.
- ⁹⁷ E. Hädicke, F. Graser, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 189-195.
- ⁹⁸ E. Hädicke, F. Graser, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 195-198.
- ⁹⁹ P. L. Wash, S. Ma, U. Obst, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7973-7974.
- ¹⁰⁰ L. Mizuguchi, K. Hino, K. Sato, H. Takahashi, S. Suzuki, *Acta Crystallogr., Sect E, Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o434, o437, o440.
- ¹⁰¹ H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477-500.
- ¹⁰² M. Kasha, *Spectroscopy of the excited state*, Plenum Press **1976**, p. 337.
- ¹⁰³ J. Mizuguchi, *Dyes Pigm.* **2006**, *70*, 226-231.
- ¹⁰⁴ H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998-1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 952-955.
- ¹⁰⁵ S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944-1968.
- ¹⁰⁶ T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- ¹⁰⁷ R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782.
- ¹⁰⁸ J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954-4955.
- ¹⁰⁹ R. H. Grubbs, A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, S. D. Goldberg, J. A. Love, J. P. Morgan, D. P. Sanders, M. Scholl, F. D. Toste T. M. Trnka, *PCT Int. Appl.* WO 2002079126 (10. Oktober, **2002**); *Chem. Abstr.* **2002**, *137*, 295099.
- ¹¹⁰ A. H. Hoveyda, J. Kingsbury, S. Garber, B. L. Gray, J. T. Fourkas, *PCT Int. Appl.* WO 2002014376 (21. Februar, **2002**); *Chem. Abstr.* **2002**, *136*, 185768.

- 111 A. Fürstner, J. Ruiz-Caro, H. Prinz, H. Waldmann, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 459-467.
- 112 P. Rademacher, *Modern Cyclophane Chemistry*, R. Gleiter, H. Hopf (Hrsg.), WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, 275-310.
- 113 F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3163.
- 114 H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915-1917.
- 115 G. Scheibe, *Angew. Chemie* **1936**, *33*, 166.
- 116 W. E. Ford, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 43-54.
- 117 T. Förster, *Naturwissenschaften* **1936**, *33*, 166.
- 118 H. A. Staab, D.-Q. Zhang, C. Krieger, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1551-1556.
- 119 a) A. S. Davydov, *Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz.* **1948**, *18*, 210-218; *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, 4575f.; b) A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitations*, trans. H. Kasha, M. Oppenheimer, Jr., McGraw-Hill, New York **1962**; c) W. E. Ford, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 43-54.
- 120 H. Langhals, O. Krotz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4555-4561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 4444-4447.
- 121 H. Langhals, O. Krotz, J. Gold, *Ger. Offen.* DE 102005037406.9 (8. August, **2005**).
- 122 D. Kuck, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 749-775.
- 123 D. Kuck, *The Centropolyindanes and Related Centro-Fused Polycyclic Organic Compounds. Polycycles between Neopentane C(CH₃)₄ and the Carbon Nucleus C(CC₃)₄* in A. de Meijere (Hrsg.). *carbon-rich Organic Compounds I, Top. Curr. Chem.*, Springer, Heidelberg, **1998**, *196*, 167-220.
- 124 D. Kuck, *Synlett* **1996**, 949-965.
- 125 D. Kuck, *Chem. Rev.* **2006**, in press.
- 126 D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1449-1460.
- 127 D. Kuck, E. Neumann, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 151-164.
- 128 M. Kamieth, F. G. Klärner, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3303-3306.
- 129 F. G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda, L. T. Scott, *J. Mol. Modeling* **2000**, *6*, 318-327.
- 130 D. Kuck, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 315-316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 508-509.
- 131 Calculation Code: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
- 132 Parametrisierung: J. J. P. Stewart, Programm MOPAC, Version 6.0; Programmeinstellung: PRECISE.

- ¹³³ H. Langhals, *Specrochim. Acta Part A* **2000**, 56, 2207-2210.
- ¹³⁴ H. Langhals, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 573-578.
- ¹³⁵ S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, Verlag Lehmanns, Berlin, **2006**.
- ¹³⁶ H. Langhals, Betriebsanweisung nach § 20 Gefahrstoffverordnung Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- ¹³⁷ H. Langhals, S. Saulich, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5630-5643.
- ¹³⁸ D. Hellwinkel, *Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie*, Springer, Berlin, **1998**.