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

**Neue Synthesewege zu NIR-Farbstoffen
auf Basis der Quaterrylenbisimide**

Jörn Büttner

**aus
Bad Mergentheim /Taub.**

2006

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 31. Oktober 2006



Jörn Büttner

Dissertation eingereicht am: 9.11.2006

1. Gutachter : Prof. Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter : Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am: 21.12.2006

Danksagung:

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2002 bis Oktober 2006 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Betreuung von Prof. Dr. Heinz Langhals. Einen besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle für die wissenschaftliche Betreuung, die Anregungen zu dieser Arbeit und den wissenschaftlichen Freiraum aussprechen.

Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Vielen Dank auch an alle Mitarbeiter des Departments Chemie, die zur Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Gertraud Käser, Helmut Schulz, Robert Eicher und Detlef Miczuga (Elementaranalyse), Dr. David Stephenson und Claudia Dubler (NMR-Spektroskopie), Dr. Werner Spahl, Brigitte Breitenstein, Dr. Gerd Fischer und Dagmar Ewald (Massenspektrometrie).

Für die Anfertigung von UV/Vis-, Fluoreszenz- und IR-Spektren möchte ich Birgit Bischoff danken. Ein besonderes Dankeschön meinen beiden Forschungspraktikanten, Armin Pfreintner und Florian Pucher, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Arbeitskollegen danke ich für das allseits freundliche und kooperative Arbeitsklima, die fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen und die Einführung in die bayerische Lebensart. Besonderen Dank gilt dabei meinem Boxnachbarn Jan Klitschke, sowie Oswald Krotz, Maximilian Rauscher und Patrick Blanke für die freundschaftliche Unterstützung über das universitäre Leben hinaus.

Mein größter Dank meiner Familie, insbesondere meiner lieben Frau Jeannine, unserer Tochter Amelie und meinen Eltern Wilhelm und Ilse Büttner für die geduldige Unterstützung und das Verständnis bis zum Ende dieser Arbeit.

Für meine Familie

*Wer nichts als Chemie versteht,
versteht auch die nicht recht.*

Georg C. Lichtenberg

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Farbe	1
1.2 Farbsysteme	3
1.3 Farbmittel	7
1.4 Prinzip der Farbentstehung	9
1.5 Fluoreszenzfarbstoffe	11
1.6 Perylenfarbstoffe	12
1.7 Quaterrylenfarbstoffe	15
2 Problemstellung	17
3 Theoretischer Teil	19
3.1 Einfluss des aromatischen Systems auf die Absorption	19
3.2 Kupplung der aromatischen Systeme	23
3.3 Synthese der Ausgangsverbindungen	29
3.4 Kupplung von Perylenmonoimid-monoanhydriden (6) mit elementarem Kupfer	31
3.4.1 Decarboxylierung mit Kupfer	31
3.4.2 Einfluss der verwendeten Atmosphäre	35
3.4.3 Einfluss des Lösungsmittels	38
3.4.4 Einfluss des Katalysators	40
3.4.5 Einfluss der Temperatur	45
3.4.6 Charakterisierung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (4) als Kupplungs-produkt	47
3.5 Übertragbarkeit der Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin auf aliphatische Anhydride	51
3.6 Alternative Kupplung ausgehend von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (3)	53

Inhalt

3.6.1	Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8).....	53
3.6.2	Charakterisierung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8a).....	54
3.6.3	Kupplung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8a).....	57
3.7	Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-alkylimid) (5).....	61
3.7.1	Synthese ausgehend von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (4).....	61
3.7.2	Charakterisierung von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-alkylimid) (5).....	63
3.7.3	Alternativer Syntheseversuch über Eintopfreaktion.....	65
3.8	Kupplung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (1) mit Kupfer(0) und 3-Picolin.....	71
3.8.1	Analyse der Reaktionsprodukte.....	71
3.8.2	Kupplung als sequentielle Reaktion.....	72
3.8.3	Kupplung als Eintopfreaktion.....	80
3.8.4	Ergebnisse aus den Kupplungsversuchen mit Perylenbisanhydrid.....	88
3.9	Syntheseversuch von Perylen-Naphthalin-Trichromophoren.....	91
3.10	Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-tetra-carbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid) (17a).....	93
4	Zusammenfassung.....	95
5	Experimenteller Teil.....	97
5.1	Analytik.....	97
5.2	Chemikalien und allgemeine Arbeitstechnik.....	103
5.3	Synthese der verwendeten Vorstufen.....	105
5.3.1	Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid).....	105
5.3.2	Synthese von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (6a).....	106

5.3.3	Synthese von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-nonyldecylimid) (6b)	108
5.3.4	Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (3a)	110
5.3.5	Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid) (3b)	111
5.4	Synthese der 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimide)] (4)	113
5.4.1	Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin.. ..	113
5.4.2	Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin	114
5.4.3	Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8a)	116
5.4.4	Synthese von Bis(triphenylphosphin)dichlornickel.....	118
5.4.5	Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch Kupplung mit Bis(triphenylphosphin)dichlornickel.....	118
5.4.6	Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin unter Zugabe von Palladiumacetat	121
5.4.7	Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin unter Zugabe von Wasser	121
5.4.8	Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) ausgehend von Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (7a) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) unter Zugabe von Bleitetraacetat	122
5.4.9	Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-	

Inhalt

(1-hexyl-heptylimid)-monokaliumsalz durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) unter Zugabe von Bleitetraacetat	123
5.4.10 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin unter Zugabe von Ascorbinsäure	123
5.4.11 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch direkte Kupplung mit SCAT und 3-Picolin ..	124
5.5 Synthese der Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-alkylimide) (5)	125
5.5.1 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-tetra-carbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (5a) durch cyclisierende Aromatisierung des 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexyl-heptylimid)] (4a)	125
5.5.2 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-bis-(1-nonyl-decylimid) (5b) durch cyclisierende Aromatisierung des 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b)	126
5.5.3 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-bis-(1-hexyl-heptylimid) (5a) als Eintopfreaktion ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (6a)	128
5.5.4 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-bis-(1-hexyl-heptylimid) (5a) als Eintopfreaktion ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (6a) unter Zugabe von Hydroxyaceton	129
5.6 Direkte Kupplung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (1) mit Kupfer(0) und 3-Picolin	131
5.6.1 Kupplung mit 10 eq. Kupfer und 2 eq. Amin	131
5.6.2 Kupplung mit 10 eq. Kupfer und 2 eq. Amin und Verlaufskontrolle	133
5.6.3 Kupplung mit 1 eq. Kupfer und 2 eq. Amin und Verlaufskontrolle .	136
5.6.4 Kupplung von Perylenbisanhydrid (1) mit 10eq. Kupfer ohne Amin	138

Inhalt

5.7	Kupplung von Naphthalin-1,4,5,8-tetra-carbonsäurebisanhydrid und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (6a) mit Kupfer(0) und 3-Picolin	141
5.8	Synthese von Quaterrylene-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid) (17a)	143
5.9	Decarboxylierung von Pivalinsäureanhydrid mit Kupfer(0) und 3-Picolin	145
6	Anhang	147
6.1	Verbindungen	147
6.2	Abkürzungsverzeichnis	153
6.3	Lebenslauf	155
6.4	Literaturverzeichnis	159

Inhalt

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Die Nationalfarben während der Fußballweltmeisterschaft 2006..	2
Abbildung 1-2: CIE-Normfarbtafel	4
Abbildung 1-3: Perylenbisimid	13
Abbildung 3-1: Absorptionsverschiebung durch Ausdehnung des aromatischen Systems.....	20
Abbildung 3-2: Absorptionsverschiebung durch Kernsubstitution.....	21
Abbildung 3-3: Starke Absorptionsverschiebung durch α -Effekt.....	21
Abbildung 3-4: Absorptionsverschiebung durch Modifikation des Akzeptors.....	22
Abbildung 3-5: Kupplung durch Alkalischmelze.....	24
Abbildung 3-6: Kupplung mit Nickel-Katalysator.....	25
Abbildung 3-7: Kupplung mit DBN.....	26
Abbildung 3-8: Versuch der Kupplung von Perylenmonoimiden (3) mit DBN ...	27
Abbildung 3-9: Kupplung von Perylenmonoimidmonoanhydriden (6) mit elementarem Kupfer	28
Abbildung 3-10: Syntheseweg der <i>sek</i> -Alkylamine	29
Abbildung 3-11: Darstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-alkylimiden (6)	30
Abbildung 3-12: Produkte der Decarboxylierung unter Schutzgas.....	32
Abbildung 3-13: Stufenweise Decarboxylierung mit Kupfer in 3-Picolin.....	32
Abbildung 3-14: Mechanismus der Ullmankupplung (Cohen).....	33
Abbildung 3-15: Mögliche Decarboxylierungsmechanismen.....	34
Abbildung 3-16: Mechanismus der Decarboxylierung (Cohen & Schambach)....	34
Abbildung 3-17: Oxidation von 3-Picolin.....	37
Abbildung 3-18: mögliche Oxidation des Anhydrids	37
Abbildung 3-19: angenommene Reaktionsmöglichkeiten des Kupfer-Perylenmonoimides	39
Abbildung 3-20: Angenommene Redox-Reaktion mit Ascorbinsäure	42

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-21: Kupplung mit L-Prolin und Kupfer.....	43
Abbildung 3-22: 1,3-Dinitrobenzol als Oxidationsmittel und ET-Reagenz	43
Abbildung 3-23: Decarboxylierung mit Blei-(IV) ⁵⁷	44
Abbildung 3-24: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 9,9'-Bis- [perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b) ($\lambda_{\text{exit.}} = 500 \text{ nm}$)...	48
Abbildung 3-25: Hauptfragmentierung der Bis-Perylenimide (4) im Massenspektrum.....	49
Abbildung 3-26: Massenspektrum von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4- (1-nonyldecylimid)] (4b).....	49
Abbildung 3-27: Kupplungsversuch von Pivalinsäureanhydrid	51
Abbildung 3-28: ¹ H-NMR-Spektrum von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4- (1-hexylheptylimid) (8a).....	55
Abbildung 3-29: Ausschnitt des ¹ H-NMR-Spektrums von Perylen-3,4- dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8a)	56
Abbildung 3-30: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum von Perylen- 3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8a) ($\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$).....	57
Abbildung 3-31: Reaktion von Peryleniodid mit Kupfercarboxylat.....	58
Abbildung 3-32: Reaktionszyklus der Nickelkupplung.....	59
Abbildung 3-33: Vermuteter Mechanismus der cyclisierende Aromatisierung des Bis-Perylens (4) mit DBN / <i>tert</i> -BuOK	62
Abbildung 3-34: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von Quaterylen-3,4,13,14- tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-nonyldecylimid) (5b) ($\lambda = 676 \text{ nm}$).....	65
Abbildung 3-35: Alternativer Syntheseweg als Eintopfreaktion (R = Hexylheptyl)	67
Abbildung 3-36: Reaktionskontrolle der Eintopfreaktion	68
Abbildung 3-37: Sequentielle Reaktion, Kupplung von Perylenbisanhydrid (1) .	73
Abbildung 3-38: Fragmentierung von Perylen-3-monocarbonsäure-9-hexyleptyl- 3-(1-hexylheptylimid) (12)	75
Abbildung 3-39: UV/Vis-Spektren der verschiedenen Perylenamide und -imide	78
Abbildung 3-40: UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektrum der Fraktion mit $m/z = 884$	79

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-41: Strukturvorschlag für Produkt mit $m/z = 884$	80
Abbildung 3-42: Reaktionswege in der Eintopfreaktion mit Perylenbisanhydrid (1), Kupfer, 3-Picolin und 1-Hexylheptylamin (R = 1-Hexylheptyl).....	82
Abbildung 3-43: Fragmentierung von Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1- hexylheptylimid)-9-(1-hexylheptylamid) (10)	85
Abbildung 3-44: Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4- 1-alkylimid-9,10-(1- alkyllactam) (15).....	86
Abbildung 3-45: Perylen-bis(1- <i>sek</i> -alkylamid) (11)	87
Abbildung 3-46: Syntheseversuch Perylen-Naphtalin-Trichromophor (16).....	91
Abbildung 3-47: Extraktion des Kieselgels mit Chloroform und <i>N,N</i> - Dimethylformamid.	94
Abbildung 5-1: Funktionsweise einer ATR-Zelle.....	98

1 Einleitung

1.1 Farbe

Farbe. Das Wort geht über mittelhochdeutsch „*varwe*“, althochdeutsch „*farawa*“ zurück auf das untergegangene, althochdeutsche Adjektiv „*faro, farawer*“ für farbig. Die Wurzeln können bis zum indogermanischen „*perk-*“ und griechischen *perknós* (buntfarbig) zurückverfolgt werden. Dabei wurde mit Farbe bis zur mittelhochdeutschen Zeit ausschließlich die Farbigkeit eines Gegenstandes, nicht das Farbmittel gemeint. Im weiteren Verlauf kamen die Bedeutungen von pflanzlichen Extrakten oder mineralischen Pigmenten, im Plural aber auch die Bedeutung von „*Wappen*“ hinzu. Auch die Redewendung „*Farbe bekennen*“, im Sinne von „*seinen Standpunkt offen legen*“ zeigt, welche fundamentale Bedeutung das Wort seit Alters her besitzt.¹ Bereits in den ersten Büchern für Kinder werden Gegenstände nach Farben sortiert oder Farben bestimmten Gegenständen zugeordnet.

Die Farbe eines Gegenstandes ist keine feste Größe, sondern wird vielmehr im Gehirn als Folge einer Anregung von lichtempfindlichen Nerven gebildet. Das Gehirn, bzw. im Falle niederer Tiere die Nervenknotten, verwerten diese Information zum besseren Erkennen von Feinden oder zum gezielten Aufspüren von Nahrung. Im Falle vom Fressen der Früchte oder vom Saugen der Insekten an Blüten profitieren die Pflanzen, so dass hier im Gegenzug die Farbe als Lock- oder Signalmittel eingesetzt wird. Die Pflanze signalisiert damit die Reife der Früchte und lockt somit Tiere an, die durch Aufnahme Früchte die Samen verbreiten. Auch wir Menschen nutzen noch heute die Färbung von Früchten, um auf die Reife und damit den Geschmack zu schließen.

Gegen die früher angenommene Meinung, dass Farbwahrnehmung im Tierreich eine Ausnahme ist, sprechen inzwischen einige Untersuchungen an Insekten²,

Reptilien³, Primaten⁴, Vögeln⁵ und Fledermäusen⁶; jedoch ist der wissenschaftliche Nachweis schwierig, da hierzu die Tiere lernfähig und lernwillig sein müssen.

Im Laufe der Zeit verwendete der Mensch Farbmittel gezielt in seinem Leben, zuerst aus kosmetischen und kultischen Zwecken (Körperbemalungen, Höhlenmalerei), später auch um wichtige Informationen zu übermitteln (Markierungen, Wappen, Signale) oder als künstlerischen Ausdruck (Malerei).



Abbildung 1-1: Die Nationalfarben während der Fußballweltmeisterschaft 2006

So haben sich in den Kulturen bestimmte Farben Bedeutungen angeeignet, die inzwischen aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken sind: Rot als Farbe der Gefahr, des Feuers und der Erotik. Grün als Symbol der Natur. Blau steht für Wasser aber auch für Kälte und Gelb als Warnung. Viele Gruppierungen der Menschen verbinden sich durch bestimmte Farben, so die Kommunisten unter der Farbe Rot, die islamgläubigen Menschen unter der Farbe Grün und im Jahr der Fußballweltmeisterschaft in unserem Land braucht man über die Bedeutung der Nationalfarben nicht weiter diskutieren.⁷

1.2 Farbsysteme

Muss man als Wissenschaftler, als Künstler oder in der Industrie gezielt mit Farben und Farbstoffen arbeiten, so kommt man um eine Systematik der Farben nicht herum. In der Kunst lehnen sich viele Farbtöne an klassischen Farbpigmenten an, aber auch dort sorgen Füllstoffe, Konzentration und Reinheit für Unterschiede im Farbeindruck.

1435 ordnete *Leon Battista Alberti* die vier Grundfarben Rot, Blau, Gelb und Grün auf dem Äquator einer quadratischen Bipyramide an und setzte Schwarz und Weiß auf die jeweiligen Spitzen. *Alberti* zeigt somit die Bedeutung der „Helligkeit“ der Farben, wenn man auf einer Seite vom Äquator zur Spitze geht. *Isaac Newton* (1642 – 1726) zerlegte das weiße Tageslicht mit Hilfe eines Prismas und ordnete die beobachteten sieben Farben kreisförmig an. Auch *Johann Wolfgang von Goethe* (1749 – 1832) und *Arthur Schopenhauer* (1788 – 1860) ordneten die Farben kreisförmig an, gewichteten aber die Farbbereiche anders. *Schopenhauer* ordnete den intensiven Farben wie Gelb und Orange auf dem Farbkreis einen kleineren Bereich zu als den weniger intensiven Farben Blau und Violett. Ähnlich ist diese Gewichtung bei der CIE-Normfarbtafel (*Commission Internationale de l'Eclairage*)^{8,9,10} für farbige Lichter. Auf dieser experimentell gefundenen, parabelförmigen Kurve (Spektralfarblinie) sind die Spektralfarben in Relation zur Empfindlichkeit der drei Farbrezeptoren im menschlichen Auge angeordnet, d.h. der Grünbereich ist im Gegensatz zum Violett- oder Gelbbereich deutlich verbreitert. Die beiden Enden der Parabel werden durch die so genannte Purpurlinie verbunden. Die auf dieser Linie liegenden Farben sind keine Spektralfarben und können nur durch Mischung erhalten werden. Die 1931 entwickelte CIE-Normfarbtafel ist heute das praktisch meistverwendete, wahrnehmungsbezogene Farbbeschreibungssystem.¹¹

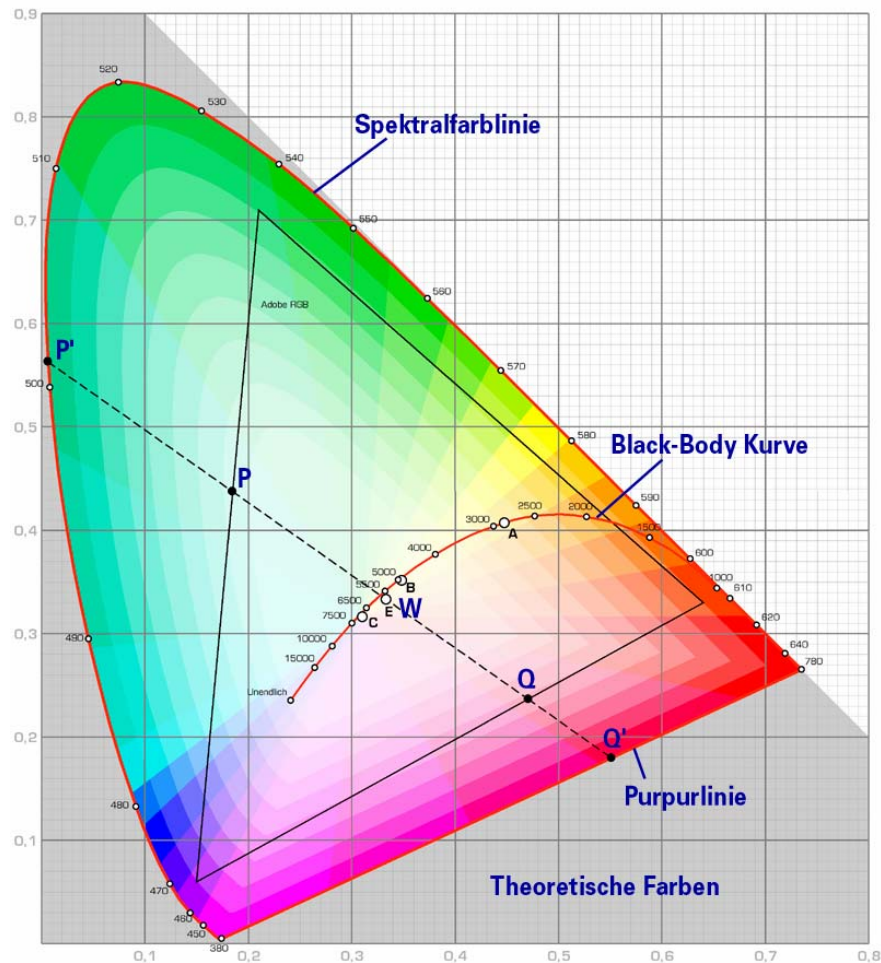


Abbildung 1-2: CIE-Normfarbtafel

Die anwendungsbezogene Variation ist der CIELab-Farbraum (CIE-L*a*b), in der zu einer axial liegenden Luminanzachse L, die Schwarz (0) und Weiß (100) verbindet, zwei äquatorial liegende Farbachsen eine quadratische Bipyramide aufspannen. Dabei läuft die Achse a von Grün (-100) bis Rot (+100) und die Achse b von Blau (-100) nach Gelb (+100). CIELab ist heute das wichtigste Farbsystem für den Offset-Druck.^{12,13}

Gebräuchlich für Computeranwendungen sind der RGB und der CYM-Farbraum, wobei auf jeder aufspannenden Seite Rot, Grün und Blau (resp. Cyan, Yellow und Magenta) Werte von 0 – 255 annehmen können. Jeder Farbton kann somit als Punkt in diesem Farbraum definiert werden. Bei Verwendung einer additiven Farbmischung (in der Regel RGB) ist dann die Gerade durch (0|0|0) und

(255|255|255) die Unbuntachse von Schwarz nach Weiß, im Falle der subtraktiven (in der Regel CYM) von Weiß nach Schwarz.

Für kommerzielle Anstriche und Lacke werden seit 1927 Farbtöne auch von dem RAL (*Reichs-Ausschuß für Lieferbedingungen* beim *Rationalisierungskuratorium der deutschen Wirtschaft*) gelistet und katalogisiert. Derzeit sind knapp 1900 Farbtöne im Katalog.

1.3 Farbmittel

Wie bereits oben beschrieben, drangen die Menschen darauf, Farbe in ihrem Leben zu verwenden. Quelle für diese Farbmittel waren zuerst Kohle und farbige Mineralien, die fein verteilt als Pigmente in einem Bindemittel wie Öl oder Harz aufgebracht wurden. Das Bindemittel trocknete dann und fixierte das Pigment. Farbstoffe wurden aus vielen Pflanzen wie Indigo, Färberwaid, Krapp oder Reseda gewonnen und überwiegend zum Färben von Textilien verwendet. Wie wichtig auch hier die Farbe als Standessymbol ist, zeigt der Farbstoff Purpur, der aus der am Mittelmeer lebenden Purpurschnecke *Murex Brandaris* gewonnen wurde. Da dieser Farbstoff nur in sehr geringen Mengen von der Schnecke gebildet wird, benötigt man für ein Gramm des Farbstoffes ca. 8000 Schnecken. Purpur war deshalb besonders wertvoll und wurde z.B. für die Mäntel der Kardinäle und das Gewand Cäsars verwendet.¹⁴

Synthetisch hergestellte Farben, angefangen mit dem Berliner Blau (Pariser Blau, Preußisch Blau), das um 1704 von *Diesbach* entdeckt und vertrieben wurde, über die Synthese von Mauvein (*Perkin*, 1856) und Indigo (*Bayer*, 1878), um nur einige zu nennen, ermöglichten die Produktion großer Mengen. Die Farbstoffgewinnung aus Pflanzen ging immer weiter zurück, bereits um 1900 waren etwa 90% der Textilfarbstoffe synthetischen Ursprungs.¹⁵ Die Palette der Farben war durch Modifikationen der Strukturen in einem viel größeren Maße variabel als bei den aus der Natur gewonnenen; die Anzahl der verschiedenen Farbmittel konnte damit enorm vergrößert werden. Um diese Menge zu ordnen, wurde zusätzlich zu der für Chemikalien üblichen CAS-Nomenklatur 1925 von der *British Society of Dyers and Colourists* und der *American Association of Textile Chemists and Colorists* der *Colour-Index* erstellt. Die enthaltenen Farbmittel werden darin in verschiedene Farbmittelgruppen (Pigment, Lebensmittelfarbstoff, Küpenfarbstoff, etc.) eingeteilt. Zusätzlich erhält jeder Farbstoff eine eindeutige, siebenstellige Konstitutionsnummer, die auf das chemische Farbstoffsystem schließen lässt.^{16,17}

Gegen Ende des 20. Jahrhunderts verschob sich die Forschung im Bereich der Farbstoffe sehr deutlich. Die sehr breite Palette an ausgereiften, herkömmlichen Farbstoffen genügte der Industrie, so dass verstärkt an so genannten *Funktionalen Farbstoffen* z.B. für Laseranwendungen, Solarkollektoren, biochemische Marker, Photoinitiatoren etc. geforscht wurde.

1.4 Prinzip der Farbentstehung

Die Mechanismen der Farbentstehung können in 5 Gruppen eingeteilt werden:¹⁸

1. Farbe durch einfache Anregung, wie z.B. Gas-Anregung in Leuchtstoffröhren.
2. Farbe durch Ligandeffekte z.B. in Übergangsmetallkomplexen
3. Farbe die durch die Wechselwirkung der Molekülorbitale erklärt werden kann z.B. in organischen Verbindungen und durch Ladungsübertragung
4. Farben durch die Elektronenstruktur z.B. bei Metallen und Halbleitern
5. Farbe durch optische Effekte: z.B. Streuung, Interferenz oder Brechung

Die in dieser Arbeit behandelten Farbstoffe fallen ausnahmslos in die Gruppe 3, weswegen die anderen Gruppen an dieser Stelle nicht behandelt werden.

Seitdem Mitte des 19. Jahrhunderts synthetische Farbstoffe hergestellt wurden, interessierten sich Chemiker für die Zusammenhänge zwischen der Farbe und der molekularen Struktur des Farbstoffes. 1867 entdeckten *Graebe* und *Liebermann*¹⁹, dass es bei den damaligen verfügbaren Farbstoffen zur Zerstörung der Farbe kommt, wenn man sie mit einem Reduktionsmittel versetzt. *Graebe* und *Liebermann* folgerten daraus, dass es sich bei den Farbstoffen um ungesättigte Verbindungen handeln musste und dass die Reduktionsmittel genau diese zerstören.

1876 stellte *Witt*^{20,21} die Theorie auf, dass in einem Farbstoff zwei Gruppen für die Farbentstehung verantwortlich sind. Zum einen der *Chromophor* (*Chromogen*), der prinzipiell für die Entstehung verantwortlich und an eine Reihe konjugierter Doppelbindungen gebunden ist, und zum anderen so genannte *Auxochrome*, die zur Verstärkung der Farbe beitragen.

1926 veröffentlichte *W. König*²² einen umfangreichen Artikel über eine allgemeine Farbstoff-Formel am Beispiel von Polymethinfarbstoffen. Darin

beschreibt er unter anderem den Einfluss der Länge der Polymethinkette, der unterschiedlichen auxochromen Gruppen und die Bedeutung der „Salzbildung“ des Farbstoffes, der so genannten Halochromie. In seiner allgemeinen Formel fordert er drei konstitutive Elemente: Eine mittelständige, formal dreiwertige Gruppe (also z.B. die konjugierte Polymethinkette), das *Mesochrom*. Zwei endständige, durch gleiche Valenzbeziehung gebundene Gruppen, so genannte *Perichrome* und schließlich ein konjugierendes Ion, das *Konjugens*, das die entsprechenden Perichrome ionisiert.

Zwei Jahre später erweitern *Dilthey* und *Wizinger*²³ die Wittsche Farbtheorie. Am Beispiel des Kristallvioletts zeigen sie die wesentliche Bedeutung der Ladung im Farbstoffmolekül auf.

„Ein Farbstoff entsteht aus einem Chromogen durch Einführung einer ionogenen Gruppe. Chromogen des betreffenden Farbstoffes ist das Ion, welches durch die ionogene Gruppe direkt erzeugt wird oder indirekt erzeugbar wird.“

Die Auxochrome (und Antiauxochrome) haben nach *Dilthey* und *Wizinger* damit mit der Farbbildung nur in Form der Salzbildung zu tun. Sie beeinflussen sonst höchstens Farbnuancen und Intensität.

Eine sehr wesentliche Erkenntnis ist der von *Dilthey* und *Wizinger* beschriebene intramolekulare *ionoide Zustand*, welcher eine intensive Farbe durch positivierende Auxochrome auf der einen Seite des Chromophors und Antiauxochrome auf der anderen Seite hervorruft. Das heißt, die farbvertiefende Wirkung beruht auf dem Dipolcharakter des Moleküls. Dieses, auch als *push-pull* oder *Königsches Farbprinzip* (D- π -A- π -D) bezeichnete System, ist noch heute als grundlegendes Prinzip gültig.^{24,25}

1.5 Fluoreszenzfarbstoffe

Als Fluoreszenz bezeichnet man die Emission von Licht durch ein Molekül, die genau so lange anhält, wie das Molekül durch Lichtabsorption angeregt wird.²⁶ Während in physikalisch-chemischen Lehrbüchern²⁷ davon ausgegangen wird, dass die Fluoreszenzstrahlung senkrecht zur Anregungsrichtung stehen muss, konnten Versuche zum Lineardichroismus zeigen, dass dies so nicht haltbar ist. Im Falle der Perylenbisimide stehen Anregung und Fluoreszenzemission parallel zueinander.²⁸

Die Anwendung für Fluoreszenzfarbstoffe ist heutzutage sehr vielfältig, von Warnwesten, Textmarkern und Leuchtstoffröhren bis hin zu Hightech-Anwendungen wie Laserfarbstoffen, Fluoreszenzlabel in der Medizin und Biologie, Fluoreszenzsolarkollektoren und auch in Gewächshausfolien.^{29,30,31} Je nach Einsatz werden völlig unterschiedliche Ansprüche an den Farbstoff gestellt, so fordert der Einsatz in biologischen Systemen einen toxikologisch unbedenklichen Farbstoff, Fluoreszenzsolarkollektoren benötigen eine über lange Zeit photostabile Verbindung, die sich gut in dem Polymer löst.³²

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

1.6 Perylenfarbstoffe

Perylene wurden 1913 von *Kardos*³³ entdeckt und zuerst als Küpenfarbstoff in der Textilfärbung, später als Pigment im großtechnischen Maßstab eingesetzt.³⁴ Die schlechte Löslichkeit dieser Verbindungen schränkt die Anwendung als Fluoreszenzfarbstoff enorm ein, so dass versucht wurde, durch Einführen von sterisch aufwändigen Gruppen, die Aggregation zu unterbinden und damit die Löslichkeit zu erhöhen. Dazu werden, ausgehend von Perylentetracarbonsäurebis-anhydrid (**1**), sterisch aufwändige aromatische oder aliphatische Amine in die Anhydridgruppen einkondensiert.^{35,36,37} Als besonders geeignet haben sich die langkettigen, symmetrischen *sek*-Alkylamine gezeigt, die zum einen die Löslichkeit stark anheben, zum anderen aber keine Stereozentren einführen. Dabei wird eine besonders hohe Löslichkeit durch den symmetrischen 1-Nonyldecyl-Rest (*sek*-C₁₉-Rest) erreicht, allerdings auf Kosten schlechterer Handhabung, da die Produkte oft eine wachsartige Konsistenz besitzen. Als guter Kompromiss zwischen Löslichkeit und Handhabung hat sich der 1-Hexylheptyl-Rest (*sek*-C₁₃-Rest) in unserem Arbeitskreis etabliert.³⁸ Die so hergestellten Perylentetracarbonsäurebisimide (**2**) (Abbildung 1-3, R = 1-Hexylheptyl) weisen neben sehr guter optischer Eigenschaften (Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi \approx 100\%$; hoher molarer Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 88000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) eine sehr hohe chemische (geschmolzenes Kaliumhydroxid, konzentrierte Schwefelsäure bei 220°C und konzentrierte Bleichlauge)³⁹ und thermische (bis 550°C) Stabilität auf.⁴⁰

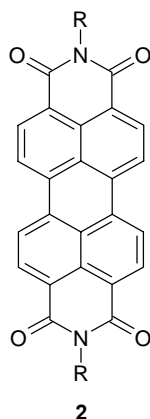


Abbildung 1-3: Perylenbisimid

Die Struktur der Perylenbisimide (**2**) bietet darüber hinaus einen weiteren interessanten Aspekt: Wie in quantenchemischen Rechnungen gezeigt werden konnte, liegen an den Stickstoffatomen sowohl im HOMO als auch im LUMO Knotenebenen, so dass der Einfluss des Restes R auf die Farbgebung unbedeutend ist. Das wiederum heißt, dass die Position am Stickstoffatom eine ideale Position ist, um Ankergruppen oder Bindestellen für Polymere einzuführen, ohne den eigentlichen Farbton zu verändern.⁴¹ Eine Veränderung des Farbtons ist zum einen durch Substitution am Kern oder durch Vergrößerung (Verkleinerung) des aromatischen Systems möglich.

Abschließend stellt sich natürlich die Frage nach der toxikologischen Unbedenklichkeit der Perylenfarbstoffe, besonders da es sich um polycyclische Aromaten handelt, die häufig im Verdacht stehen, krebserregend zu wirken.⁴²

Für die Perylenbisimide (**2**) und Monoimide (**3**) liegt nach derzeitigen Tests keine Hinweise auf kanzerogenes und mutagenes Potential vor.^{43,44} Da für die Kanzerogenität der polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) eine Epoxidbildung an der sogenannten Bay-Region[†] verantwortlich gemacht wird,⁴⁵ könnte argumentiert werden, dass die stark elektronenziehenden Gruppen den

[†] Bei der inzwischen üblichen Bezeichnung „Bay-Region“ muss berücksichtigt werden, dass in diesem Bereich die höchste Dichte an Atomen vorliegt und nicht wie die Bezeichnung „Bucht“ vermuten lässt, Freiraum vorhanden ist.

aromatischen Kern entsprechend inaktivieren, so dass die Epoxidierung nicht oder nur in unbedeutendem Maßstab stattfinden kann. Das könnte die leichte Mutagenität von Perylen (**13**) im Ames-Test erklären, da Perylen bekanntlicherweise weit weniger oxidationsstabil ist als die Mono- oder Bisimide.

1.7 Quaterrylene Farbstoffe

In Industrie und Medizin besteht vermehrt ein Bedarf an Farbstoffen mit Absorptionen, die in den nahen Infrarotbereich (NIR) reichen. Die Anwendungen reichen von Druck- und Textilfarben mit Farbtönen um Cyan, Farbstoffe für NIR-Farbstofflaser, IR-Rezeptoren (für Anwendungen mit GaAs- oder GaAlAs-Laser)⁴⁶, als Photochemotherapeutika⁴⁷ oder Fluoreszenzfarbstoff in der HPLC-Laserfluorimetrie⁴⁸, um nur einige zu nennen.

Besonders in den oben angegebenen Anwendungen spielen Stabilität und toxikologische Unbedenklichkeit eine besondere Rolle. Quaterrylenebisimide (**5**) sollten, betrachtet man auch die Ergebnisse der gut untersuchten Perylenebisimide (**2**), beide Forderungen erfüllen, wenn auch durch das doppelt so große, aromatische System die chemische Stabilität etwas geringer sein wird.

Ein besonderer Schwerpunkt muss dabei auf die Löslichkeitsvermittelnden Reste am Stickstoff gelegt werden, da durch das ausgedehnte, aromatische System die Quaterrylene noch mehr zur Aggregation neigen als die Perylene.

Der Zugang zu den Quaterrylenebisimiden (**5**) erfolgt dabei durch Kupplung zweier Perylengerüste. Die Wege dazu über eine kupfervermittelte Kupplung ist Thema dieser Arbeit.

2 Problemstellung

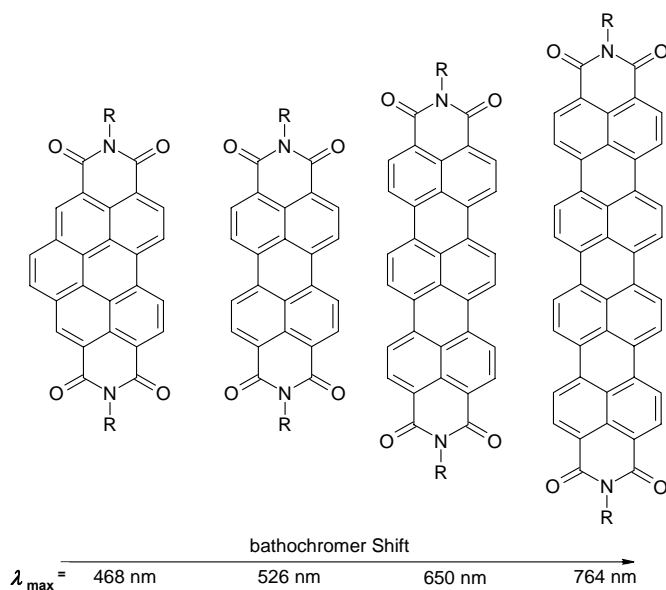
Ziel der Arbeit ist es, den von *P.Blanke* beschriebenen Weg zur Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (**5a**)⁴⁹ über eine Kupplungsreaktion mit elementarem Kupfer zu optimieren und die Reproduzierbarkeit der Ausbeute⁵⁰ aufzuklären.

Alternative Synthesewege unter Verwendung von Kupfer sollen untersucht und der Zugang zum Quaterrylenmonoimidmonoanhydrid (**17**) als Ausgangssubstanz für NIR-Fluoreszenzfarbstoffe gefunden werden.

3 Theoretischer Teil

3.1 Einfluss des aromatischen Systems auf die Absorption

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liefert das ausgedehnte, aromatische System der Perylenfarbstoffe den Grundbeitrag zur Entstehung der Farbe. Eine Ausdehnung des Systems vom Perylen (**13**) über das Terrylen zum Quatterylen führt dabei zu einem bathochromen Shift von 124 resp. 238 nm. Dabei ist nicht allein die Ausweitung des Systems im Allgemeinen, sondern die Verlängerung des Systems entlang der Anregungsrichtung entscheidend. Eine Erweiterung an der Bay-Region des Perylens hingegen führt zu einem hypsochromen Shift von 58 nm. Die von *M. Adachi* und *Y. Nagano*⁵¹ durchgeführten Berechnungen zeigen dabei, dass es bei der Vergrößerung entlang der Anregungsachse zu einer Anhebung des HOMOs und damit zu einer Verkleinerung des HOMO – LUMO Abstandes kommt, was den bedeutenden bathochromen Shift verursacht. Die Erweiterung in der Bay-Region führt dagegen zu einem Absinken des HOMOs bei gleichzeitig geringem Anheben des LUMOs, was zum hypsochromen Shift beiträgt.



**Abbildung 3-1: Absorptionsverschiebung durch Ausdehnung des aromatischen Systems
(R = 1-Hexylheptyl)**

Nimmt man an, dass die Carbonylgruppen der Perylenbisimide (**2**) mit dem Perylengerüst ein doppeltes, inverses *Königsches System* darstellen so fehlen die zentralen Donorgruppen; lediglich der Aromat selbst übernimmt hier die Funktion. Ein Einführen von elektronenschiebenden Gruppen wie z.B. Amino- oder Phenoxy-Gruppen in der Bay-Region des aromatischen Systems,^{52,53,54,55} sollte das *Push-Pull-System* verstärken und zu einem deutlich bathochromen Shift führen. (siehe Abbildung 3-2)

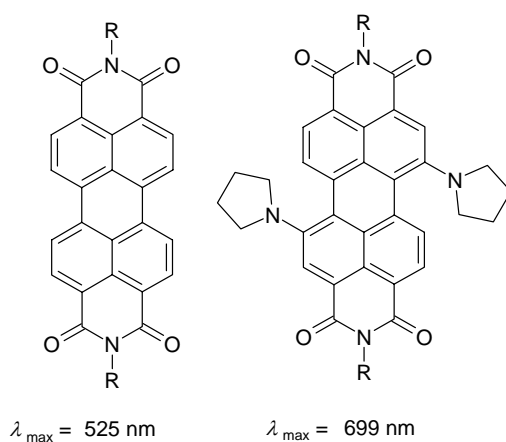


Abbildung 3-2: Absorptionsverschiebung durch Kernsubstitution
(R = Cyclohexyl)

Einen stärkeren bathochromer Shift lässt sich erreichen, wenn in der Bay-Region ein Donor mit einem weiteren Donor verbunden wird. Dieser besonders starke Shift lässt sich durch den so genannten α -Effekt erklären, bei dem sich die freien Elektronenpaare der Donor-Gruppen gegenseitig unterstützen. (siehe Abbildung 3-3) Das genaue Wirkungsprinzip des α -Effektes ist allerdings noch nicht vollständig aufgeklärt.^{56, 57}

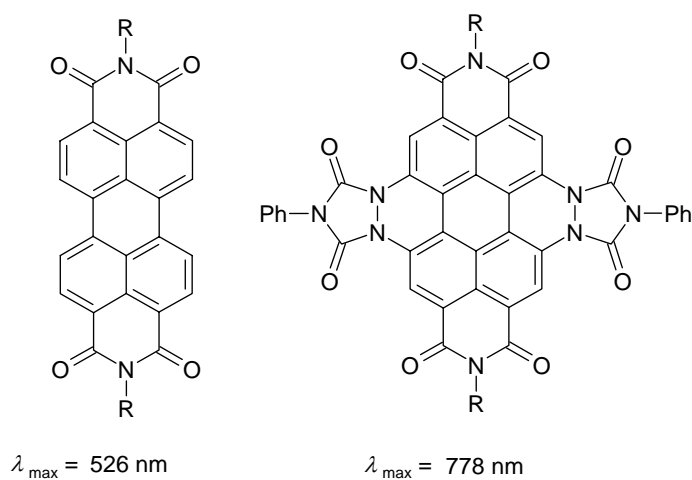
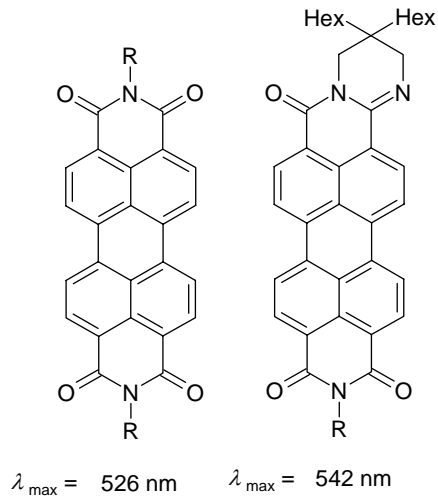


Abbildung 3-3: Starke Absorptionsverschiebung durch α -Effekt
(R = 1-Hexylheptyl)

Letztlich besteht auch noch die Möglichkeit, durch Modifikation des Akzeptors die Absorption bathochrom zu verschieben (siehe Abbildung 3-4). Da allerdings mit den beiden Bisimiden bereits gute Akzeptoren vorhanden sind, sollte das Ausmaß des bathochromen Shifts eher begrenzt sein.⁵⁸



**Abbildung 3-4: Absorptionsverschiebung durch Modifikation des Akzeptors
(R = 1-Hexylheptyl)**

3.2 Kupplung der aromatischen Systeme

Möchte man eine bathochrome Verschiebung durch das Erweitern des aromatischen Systems erreichen, so müssen in der Regel aromatische Systeme miteinander gekuppelt werden. Die Auswahl an Kupplungsmethoden für die Aryl-Aryl-Kupplung ist enorm und bedient sich heute in der Regel sowohl der Metallkatalyse mit Palladium, Nickel, Kupfer oder Zinn, als auch der Suzuki-Reaktion mit Organoborsäurederivaten (ohne Metallkatalyse).^{59, 60}

Der Zugang zu Quaterrylenfarbstoffen wurde analog zur auch großtechnisch verwendeten Perylenbisimid-Synthese⁶¹ aus Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-1,8-imid in Alkalischmelze versucht; allerdings sind die Ausbeuten mit 4 % sehr gering, so dass dieser Weg nicht als effizienter Zugang angesehen werden kann.⁶² (siehe Abbildung 3-5)

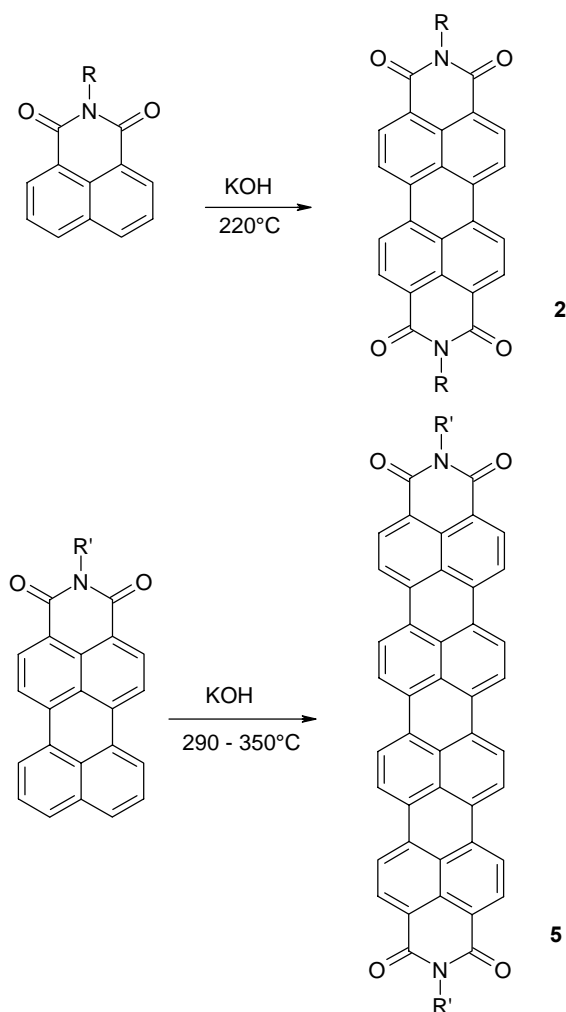


Abbildung 3-5: Kupplung durch Alkalischmelze
(R = H ; R' = 1-Hexylheptyl)

Ein weiterer Zugang ist die Kupplung nach *Yamamoto*⁶³, die von der Arbeitsgruppe *Müllen* favorisiert wird⁶⁴. Dabei sollen Ausbeuten, ausgehend vom bromierten Perylenmonoimid, von über 80 % erreicht worden sein. Versuche im Arbeitskreis *Langhals* konnten diese hohen Ausbeuten allerdings nicht bestätigen.⁶⁵ (siehe Abbildung 3-6, Tabelle 3-1) Das verwendete Kupplungsreagenz Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(cod)₂] ist stark toxisch und unter den wenigen, für den Menschen als krebserzeugend eingestuften Stoffen (Kategorie K1) zu finden. Eine Alternative, insbesondere im Bezug auf eine Darstellung im größeren Maßstab, wäre wünschenswert.^{66,67}

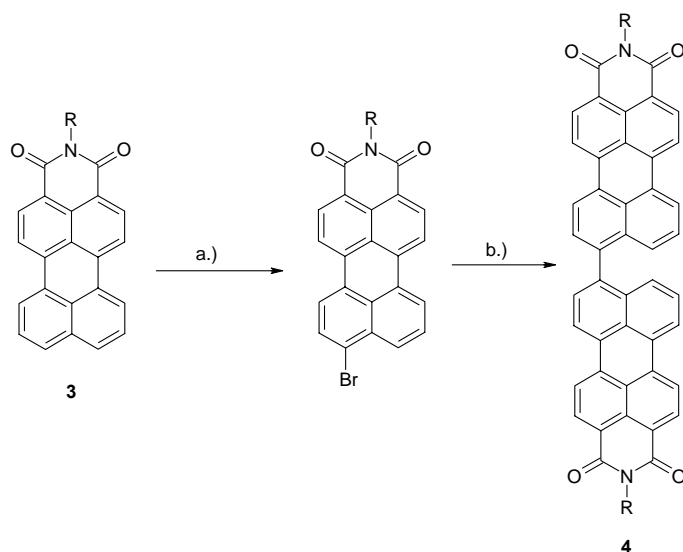


Abbildung 3-6: Kupplung mit Nickel-Katalysator

R	a.)	b.)	Ausbeute (%)	Lit.
2,6-Diisopropylphenyl-	Br ₂ , Chlorbenzol, reflux	[Ni(cod) ₂], DMF, 60°C, 2 d	87	
Hexylheptyl-	Br ₂ , Chlorbenzol, 40-50°C	NiCl ₂ · 2H ₂ O, DMF, Zn, 50°C, 4 h	51	68,69,70

Tabelle 3-1: Kupplung mit Nickel-Katalysator

Die von *F. Süßmeier* vorgeschlagene Route⁶⁸ unter Verwendung von Nickelchlorid, ebenfalls ausgehend vom Perylendicarbonsäureimid (**2**), liefert Ausbeuten von 51 % ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten, jedoch wird erneut auf, wenn auch weniger problematische, Nickelverbindungen zurückgegriffen. Viel versprechender ist die von *Sakamoto* beschriebene „Green Route“ zu Perylenbisimiden (**2**) durch Einsatz einer starken, nicht-nucleophilen

Base wie 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN).⁷¹ Die Ausbeuten belaufen sich, je nach verwendetem Rest am Imid-Stickstoff, bis auf über 95 % (siehe Abbildung 3-7).

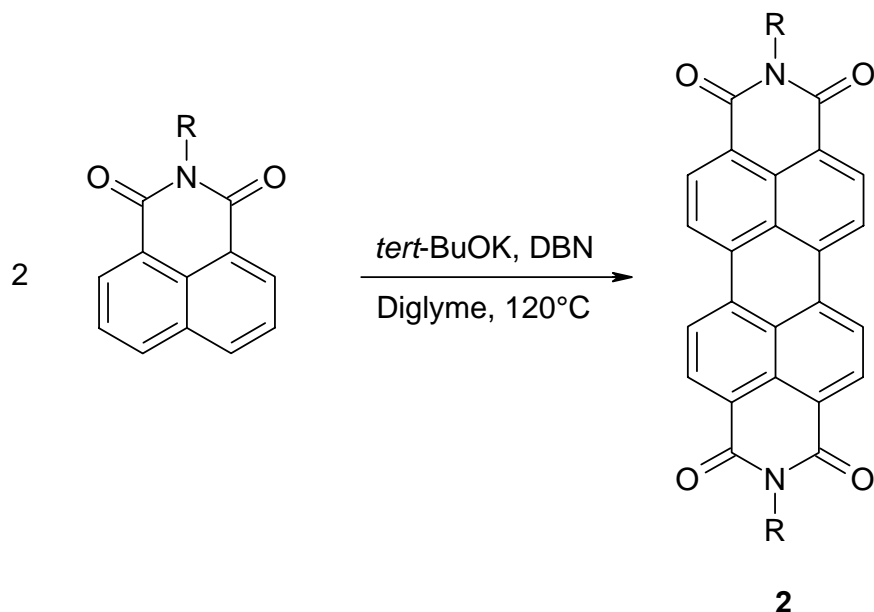


Abbildung 3-7: Kupplung mit DBN

Leider lässt sich diese Reaktion offenbar genauso wenig auf die Kupplung von zwei Perylenkörpern übertragen wie die Reaktion im Autoklaven. Im Reaktionsgemisch konnten neben einer Vielzahl von schwerlöslichen Zersetzungsprodukten kein Quaterrylenbisimid (**5**) nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3-8).⁷²

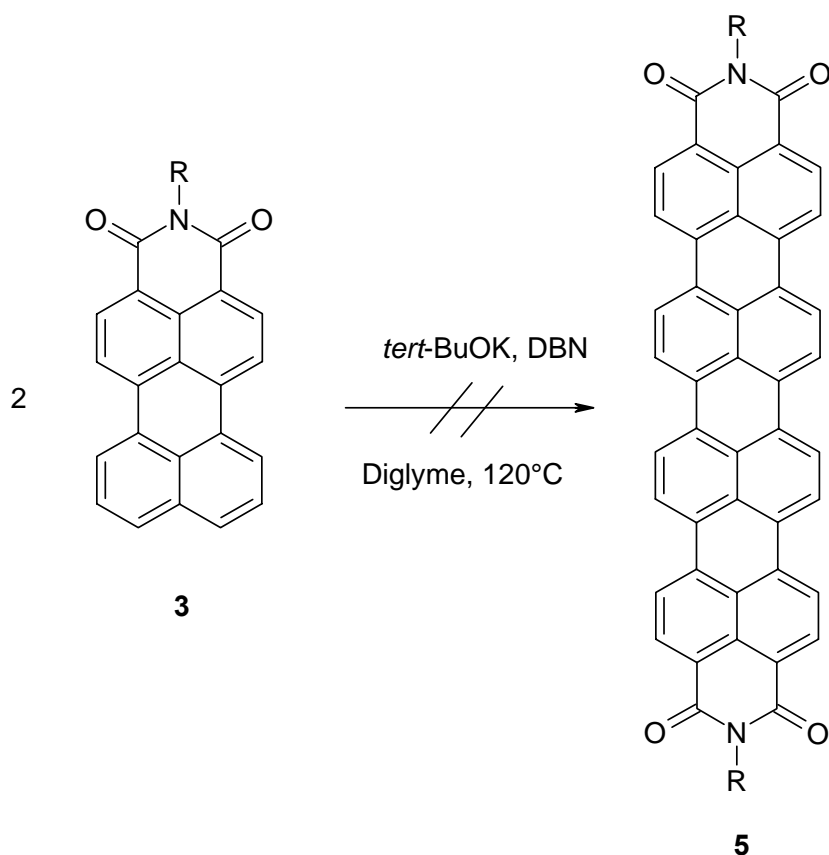


Abbildung 3-8: Versuch der Kupplung von Perylenmonoimiden (3) mit DBN

Letztlich gelang es *P. Blanke*, ausgehend vom leicht zugänglichen Perylen-2,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexyl-heptylimid) (**6a**) die Kupplung unter Decarboxylierung mit elementarem Kupfer in 3-Picolin zu 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**) durchzuführen. Dabei erreichte er Ausbeuten von bis zu 34 % (siehe Abbildung 3-9). Zum einen ist dieser Weg erheblich kürzer, da die Decarboxylierung und anschließende Halogenierung entfällt, zum anderen sind 3-Picolin und insbesondere elementares Kupfer unproblematische Reagenzien. Leider zeigt die Kupplungsreaktion enorme Schwankungen in der Ausbeute.

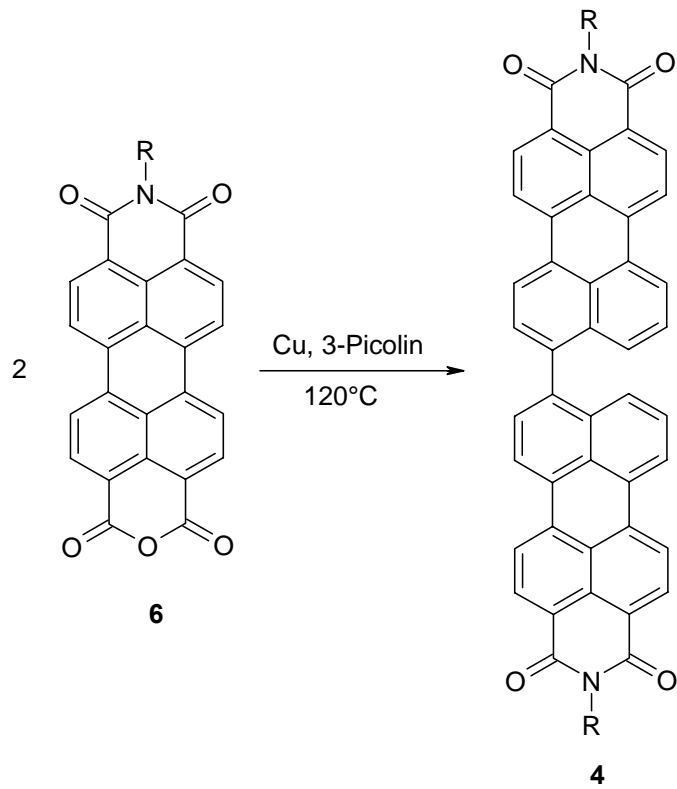


Abbildung 3-9: Kupplung von Perylenmonoimidmonoanhydriden (6) mit elementarem Kupfer

3.3 Synthese der Ausgangsverbindungen

Für die meisten in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen wurde Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-nonyldecylimid) (**6b**) als Ausgangsverbindungen verwendet. Während sich Präparate mit dem *sek*-C₁₃-Rest in der Regel besser handhaben lassen, so ist bei dem *sek*-C₁₉-Rest die Löslichkeit erheblich erhöht.

Ausgangsmaterial für die Synthese der verwendeten, leichtlöslichen Perylenbisimide (**2**) ist das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**), das preisgünstig (100 g für ca. 45 €) erhältlich ist. Die verwendeten *sek*-Alkylamine werden auf folgendem Weg synthetisiert:^{38, 73}

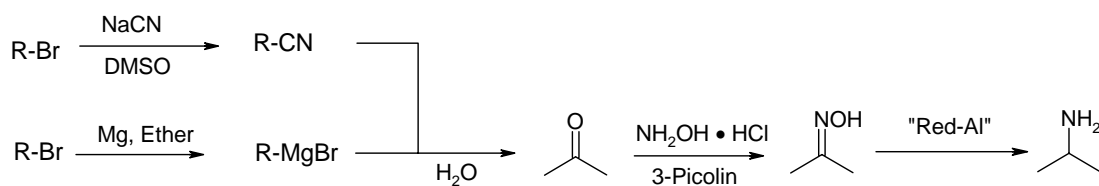


Abbildung 3-10: Syntheseweg der *sek*-Alkylamine

Ausgehend vom käuflichen *n*-Alkylbromid wird zunächst durch S_N2-Reaktion mit Natriumcyanid substituiert und anschließend mit weiterem *n*-Alkylbromid über eine Grignard-Reaktion zum Di-*n*-alkylketon umgesetzt. Nach Oximierung durch Hydroxylaminhydrochlorid wird mit Natriumaluminium-bis(methoxyethoxy)dihydrid (sog. Red-Al) zum Amin reduziert.

Die *sek*-Alkylamine werden anschließend in einer Imidazolschmelze in das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) einkondensiert. Die daraus entstehenden Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisalkylimide (**2**) zeichnen sich dann durch sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus, was auch der Grund dafür ist, dass durch das Einkondensieren kein Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-alkylimid (**6**) erhalten werden kann.

Als Zugang zu den Monoimidmonoanhydriden des Perylen muss damit zuerst das Perylenbisimid hergestellt werden um anschließend durch partielle Verseifung mit Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-alkylimid (**6**) zu erhalten (siehe Abbildung 3-11). Es wäre durchaus erstrebenswert, einen Syntheseweg zu erschließen, um das doppelte Einkondensieren und das anschließende einseitige Verseifen zu vermeiden, z.B im Hinblick auf die Kupplung der aromatischen Systeme.

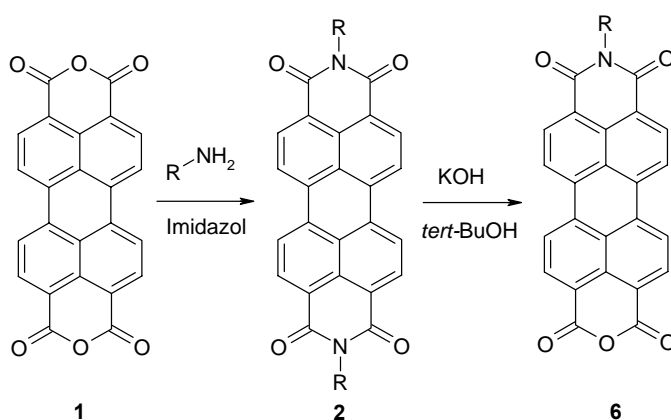


Abbildung 3-11: Darstellung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-alkylimiden (**6**)

3.4 Kupplung von Perylenmonoimidmonoanhydriden (6) mit elementarem Kupfer

Im Folgenden werden die Einflüsse verschiedener Reaktionsparameter auf die Bildung des Kupplungsproduktes untersucht.

3.4.1 Decarboxylierung mit Kupfer

Die von *P. Blanke* beschriebene Umsetzung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) mit elementarem Kupfer in 3-Picolin ergab eine Ausbeute von 34 %^{49,74}, allerdings konnten diese später so nicht reproduziert werden.⁵⁰ Daher wurden die Reaktionsbedingungen sorgfältig überprüft und modifiziert. Der Ablauf der Decarboxylierung mit elementarem Kupfer in 3-Picolin wurde von *F. Süßmeier*⁷⁵ untersucht, wobei sich gezeigt hat, dass die Decarboxylierung schrittweise abläuft (siehe Abbildung 3-13). *F. Süßmeier* verwendete dabei eine Stickstoffatmosphäre, eine Konzentration des Monoimidmonoanhydrids (**6a**) von 0.034 mol/L und erhielt das Perylenmonoimid (**3a**), das Perylentricarbonsäuremonoimid (**7a**) als Hauptprodukte, sowie das Perylentetracarbonsäure(methylimid) (1-hexylheptylimid) und Perylentricarbonsäure-(1-hexylheptylimid)-(N,N-dimethylamid) als Nebenprodukte (siehe Abbildung 3-12). In Spuren wird auch das Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsprodukt (**4a**) entdeckt.

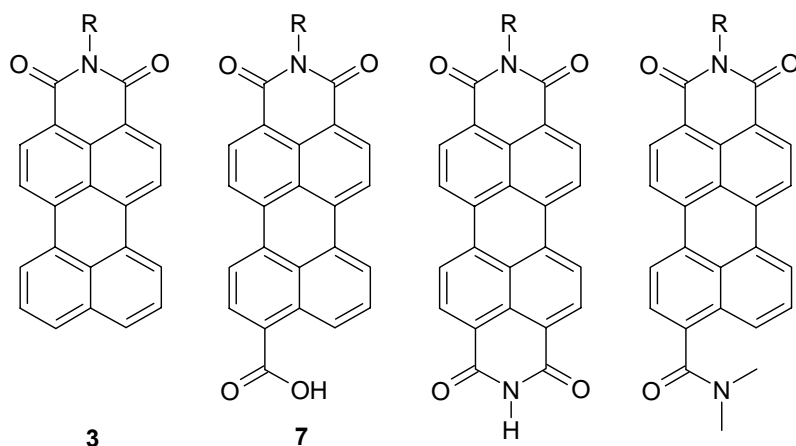


Abbildung 3-12: Produkte der Decarboxylierung unter Schutzgas
(R = 1-Hexylheptyl)⁷⁵

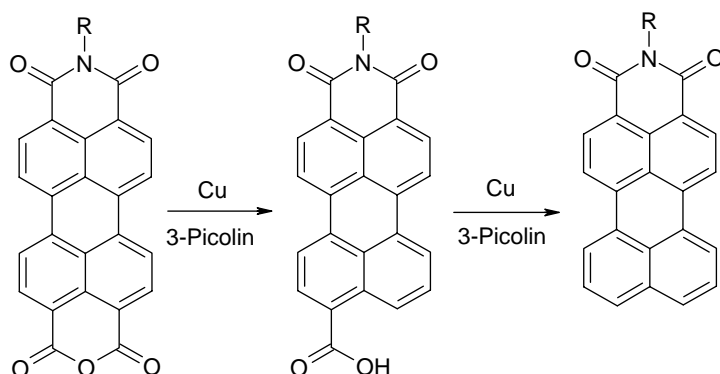


Abbildung 3-13: Stufenweise Decarboxylierung mit Kupfer in 3-Picolin
(R=1-Hexylheptyl)

Die Decarboxylierung von aromatischen Carbonsäuren in Pyridin oder Chinolin ist seit langem bekannt⁷⁶, allerdings herrschen über den Mechanismus und die Zwischenstufen unterschiedliche Ansichten. 1965 beschrieben *Lewin* und *Cohen* den Mechanismus der Ullmann-Reaktion und untersuchten den Einfluss der Edukte und des Solvens. Sie gehen dabei von der Bildung einer Organokupfer-Verbindung aus, die anschließend kuppelt oder durch eine Protonenquelle zum Aren reduziert wird (siehe Abbildung 3-14).

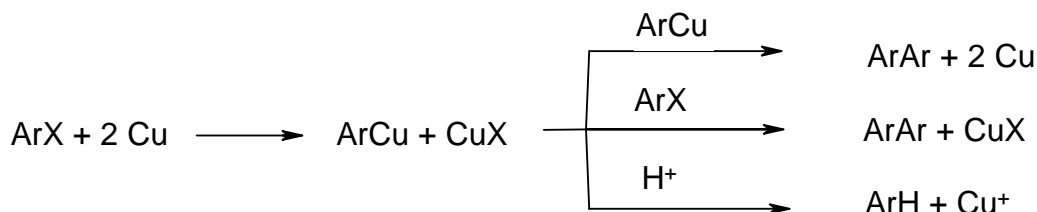


Abbildung 3-14: Mechanismus der Ullmankupplung (Cohen)

Die Organokupfer-Verbindungen wurden dabei mit *p*-Iodtoluol abgefangen und die Ausbeuten bestimmt. Dabei zeigte sich auch, dass für die Bildung der Kupplungsprodukte ein komplexbildendes Solvens wie Chinolin oder Pyridin nötig ist, das die Kupfersalze und die Organokupferverbindung entsprechend stabilisiert.⁷⁷

J. C. Palicka und *M. Nilsson* untersuchten die Decarboxylierung von 2-Nitrobenzoesäure mit Kupfer und Kupfersalzen in Chinolin.⁷⁸ Die Ausbeuten an Kupplungsprodukten lagen dabei im Bereich von 13 – 24 %. Diese Werte wurden in ähnlicher Größenordnung in der vorliegenden Arbeit erreicht. Ebenso entscheidend für die Bildung der Kupplungsprodukte ist die Geschwindigkeit der Decarboxylierung im Verhältnis zur Stabilität der Organokupfer-Verbindung. Wie bereits von *Lewin* und *Cohen* beschrieben⁷⁷, findet zuerst die Decarboxylierung und erst im Anschluss die Kupplung der beiden Aromaten statt; das heißt, dass sich die Organokupferverbindung im Reaktionsgemisch anreichern muss. Allerdings benennen *J. C. Palicka* und *M. Nilsson* ebenso einige Ausnahmen, in denen schnell decarboxylierende Säuren nur wenig des Kupplungsproduktes bilden. Die Bildung der Organokupferverbindung wäre auf unterschiedlichen Wegen möglich (siehe Abbildung 3-15).

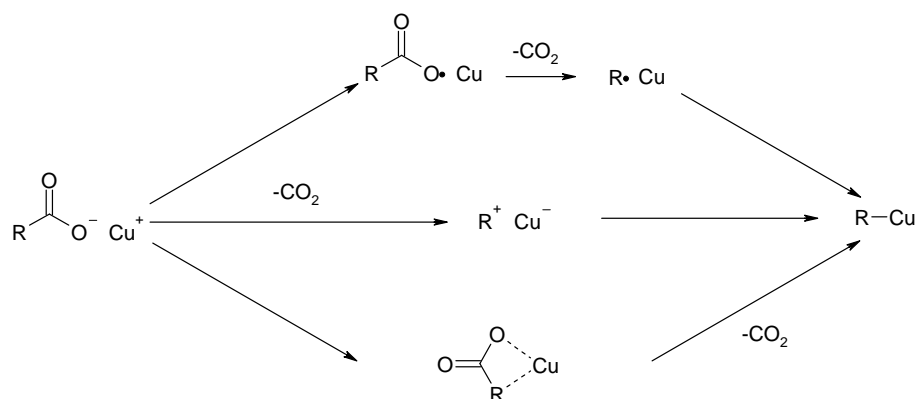


Abbildung 3-15: Mögliche Decarboxylierungsmechanismen

Die Reaktion über eine homolytische Spaltung kann nach stereochemischen Untersuchungen von *T. Cohen* und *R. A. Schambach* ausgeschlossen werden.⁷⁹ Demnach findet zuvor eine π -Bindung des Kupfer(I)-Komplexes am Aromaten statt, daraufhin kommt es zur Decarboxylierung, wobei die negative Ladung durch den Kupferkomplex stabilisiert wird. Abschließend erfolgt die σ -Bindung des Kupfers an das Carbanion (siehe Abbildung 3-16).

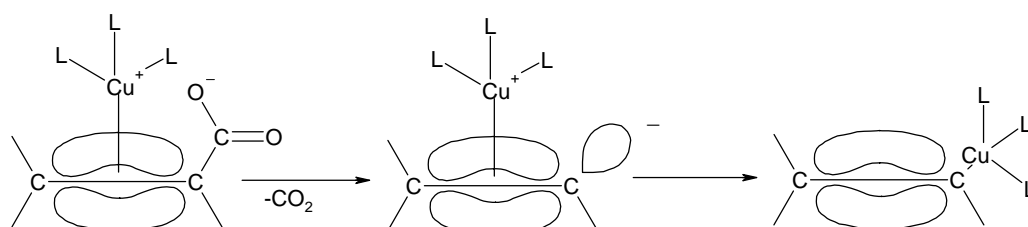


Abbildung 3-16: Mechanismus der Decarboxylierung (Cohen & Schambach)

Die weitere Reaktion der σ -gebundenen Organokupfer-Verbindung ist nun sowohl abhängig von den Liganden, die zur Stabilisierung beitragen, als auch von der Anwesenheit reaktiver Komponenten wie Protonen (z.B. aus Spuren von Wasser) oder dem Solvens.

Die, je nach Reaktion, hohen Ausbeuten an ungekuppelten Arenen (siehe Abbildung 3-14, Weg 3) stellt die Frage nach der Protonenquelle für nach der Decarboxylierung freigewordenen Positionen der Aromaten. Untersuchungen von

T. Cohen, R. W. Berninger und *J. T. Wood*⁸⁰ sowie von *F. Süßmeier* und *H. Langhals*⁷⁵ zeigen, dass die Protonierung im Laufe der Reaktion und nicht in der Aufarbeitung geschieht. Spuren von deuteriertem Wasser, z.B. im Kupfer, führen zur Inkorporation von ca. 80 % Deuterium. Da es auch im strikt wasserfreien System zur Protonierung kommt, muss eine alternative Protonenquelle vorliegen. Versuche mit deuteriertem Chinolin zeigen eine Deuterierung am entsprechenden Aren.⁸⁰ Dies bedeutet im Gegenzug, dass das Solvens, hier Chinolin, an der Reaktion teilnimmt und entsprechende Nebenprodukte hervorbringt. Wird 3-Picolin als Solvens verwendet, so kommt es als Nebenprodukt auch zur Inkorporation von Stickstoff und Methylgruppen in Form von Amiden und Imiden.⁷⁵

Die Kinetik der Decarboxylierung wird übereinstimmend in beiden Quellen als Reaktion erster Ordnung angegeben.

3.4.2 Einfluss der verwendeten Atmosphäre

Wird die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt, liefert die Decarboxylierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**). So wurden Ausbeuten von 70 % erhalten. *P. Blanke* führte diese Reaktion ohne Schutzgasatmosphäre durch und erhielt neben Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) das Kupplungsprodukt 9,9'-Bis-[perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**) in einer Ausbeuten von 34 %. Wie bereits erörtert wurde, konnten diese Ausbeuten nicht in dieser Höhe reproduziert werden. Berücksichtigt man die oben angegebenen Reaktionsmöglichkeiten, so ist anzunehmen, dass durch Zufall besonders ideale Reaktionsbedingungen vorgeherrscht haben. Ein Ansatz des Perylenmonoimidmonoanhydrid (**6a**) mit Kupfer und 3-Picolin und etwas destilliertem Wasser führte somit auch lediglich zur Bildung von Perylenmonoimid (**4a**), ein Kupplungsprodukt konnte nicht festgestellt werden.

Im Gegensatz dazu ist Luftsauerstoff für die Bildung des Kupplungsproduktes essentiell. Wird die Reaktion in einer trockenen Apparatur (Ausheizen und Evakuieren), anschließend allerdings mit einem Trockenrohr (Trockenmittel Calciumchlorid) durchgeführt, so tritt eine deutliche Bildung des Bichromophors (**4**) auf. Dies kann noch erhöht werden, indem durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Waschflasche diskontinuierlich etwas Luft in die Apparatur eingeleitet wird. Ein kontinuierliches Einleiten von Luft stellte sich als unpraktikabel heraus, da hierbei zu viel Solvens aus der Reaktionslösung gerissen wird, was zum Eintrocknen der konzentrierten (siehe unten) Reaktionslösung führt.

Der genaue Einfluss des Sauerstoffs bei der Decarboxylierung ist nicht bekannt. Da aber die Bildung von Perylenmonoimid (**3a**) auch ohne Sauerstoff stattfindet, muss der Sauerstoff eine Rolle bei der Kupplung⁸¹ oder ein Reaktionsprodukt des Sauerstoffs eine Rolle bei der Stabilisierung der Organokupfer-Verbindung spielen.

P. Tomasid und *A. Woszczyk* berichten über die Oxidation von Pyridin und Pyridinderivaten mit Kupfersulfat⁸². Dabei bildet sich im Falle von Pyridin und 3-Picolin das 2-Oxopyridin resp. 2-Oxo-3-methylpyridin (siehe Abbildung 3-17). 2-Picolin und 4-Picolin werden stattdessen an der Methylgruppe oxidiert und anschließend decarboxyliert. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von *F. Süßmeier*⁷⁵, der für die Decarboxylierung von Perylenmonoimidmonoanhydriden (**6**) in 2-Picolin und 4-Picolin von sehr schlechten Ausbeuten berichtet. Hierbei wird offenbar das Picolin durch das Kupfer zerstört und es kommt nicht zur Komplexbildung des Kupfers.

In dieser Arbeit zeigte sich, dass es bei Abwesenheit von Sauerstoff zwar zur Decarboxylierung, nicht aber zur Kupplung der Aromaten kommt.

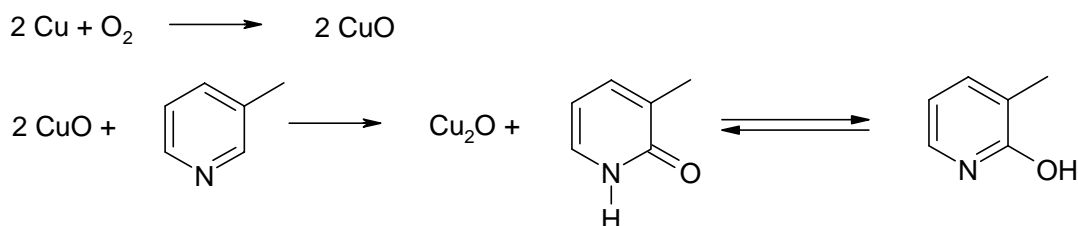


Abbildung 3-17: Oxidation von 3-Picolin

T. Cohen und *A. Schambach* haben bei der Decarboxylierung mit Kupfer(II)-Salzen gezeigt, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff die Konzentration von Kupfer(II) rapide zu Gunsten von Kupfer(I) abfällt und damit eine oxidative Decarboxylierung erfolgt. Kupfer(I) ist damit offenbar die katalytisch aktive Form des Kupfers (siehe Abbildung 3-16).⁷⁹

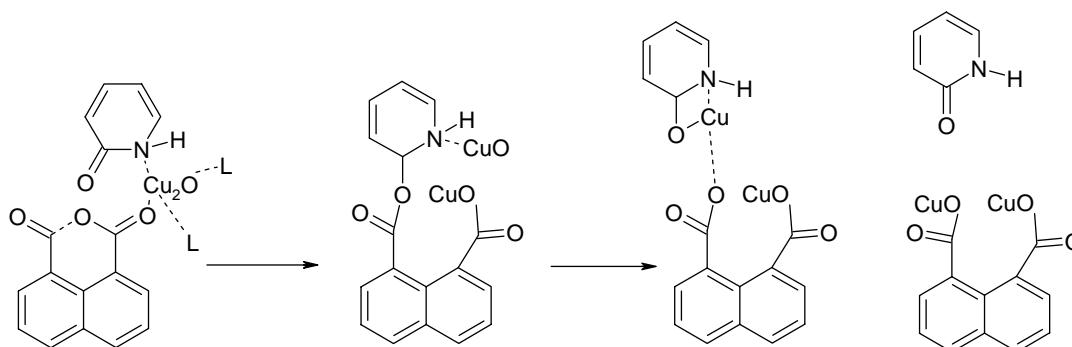


Abbildung 3-18: mögliche Oxidation des Anhydrids

Wie von *T. Cohen*, *R. W. Berninger* und *J. T. Wood* berichtet⁸⁰, verläuft die Decarboxylierung von Anhydriden mit Kupfer-(I)-Oxid erst bei wesentlich höheren Temperaturen als die Decarboxylierung von Kupfercarboxylaten, was in diesem Fall die Spaltung des Anhydrids als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zeigt (siehe Abbildung 3-18).

Das bei *F. Süßmeier* und *H. Langhals* beschriebene *N*-Methylimid und *N,N*-Dimethylamid als Zersetzungsprodukt des 3-Picolins konnte bei der Decarboxylierung unter Sauerstoffatmosphäre nicht festgestellt werden.

3.4.3 Einfluss des Lösungsmittels

Die Decarboxylierung der Perylenmonoimidmonoanhydride (**6**) wurde nach der Vorschrift von *P. Blanke* in 3-Picolin p.a. durchgeführt.⁴⁹ Zum Ausschluss von Feuchtigkeit wurde das 3-Picolin destilliert und über Kaliumhydroxid gelagert. Die Verwendung von Chinolin oder Toluol lieferte keine oder schlechtere Ausbeuten des Kupplungsprodukts. Die Verwendung von 2-Picolin und 4-Picolin wurde bereits an obiger Stelle diskutiert (siehe Kapitel 3.4.2).

Das 3-Picolin wurde unter Feuchtigkeitsausschluss, sofern nicht anders angegeben, 24 Stunden bei 80 °C mit Kupferbronze gerührt. Dabei verfärbt sich die Suspension dunkel; lässt man das Kupfer sedimentieren, ist der Überstand gelbgrün gefärbt.

Wie von *D. Wu, Z. Tian* et al.⁸³ beschrieben, sind für Pyridin sowohl Kupfer(0) als auch Kupfer(I) Komplexe bekannt, wobei der σ -Anteil der Bindung zum ionischen Kupfer deutlich überwiegt und somit auch die Bindungsstärke von $\Delta E = 280.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu $\Delta E = 53.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei dem Komplex mit Kupfer(0). Dabei ist anzunehmen, dass 3-Picolin vergleichbar mit Kupfer und Kupfer-Ionen reagiert. Die Methylgruppe auf Position 3 sollte dabei keinen wesentlichen sterischen Einfluss besitzen. Die Ausbildung einer σ -Bindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes ist stark bevorzugt, so dass η^6 -Komplexe mit dem Pyridinring nur durch sterische Blockade in 2,6-Stellung möglich sind.⁸⁴

Wichtig für die Wahl des Lösungsmittels ist seine Fähigkeit, das Kupfer zu komplexieren, mit Kupfer und Luftsauerstoff reversibel oxidiert zu werden und selbst nicht vom Kupfer zersetzt zu werden. Da *N*-Heterocyclen wie Picolin auch die Organokupfer-Verbindungen komplexieren, dürfen sie für eine Kupplung der beiden organischen Reste sterisch nicht zu aufwändig sein.⁸⁰

Als ein Grund für die Probleme mit der Reproduzierbarkeit der Kupplung erwies sich die Notwendigkeit, eine möglichst kleine Lösungsmittelmenge zu verwenden (je nach Monoimidmonoanhydrid (**6**) ist eine hohe Konzentration von

1.3 – 2.8 mol/L erforderlich). Eine stärkere Verdünnung verschiebt das Verhältnis der Produkte vom Kupplungsprodukt hin zum Perylenmonoimid (**3**).

Da die weitere Reaktion des Kupfer-Perylenmonoimides nach der Decarboxylierung entweder durch ausschließliche Wasserstoffabstraktion zum Perylenmonoimid (**3**) oder durch Reaktion mit einem weiteren Kupfer-Perylenmonoimid zum Bis-[perylenimid] (**4**) verläuft (siehe Abbildung 3-19),^{81,85,86} ist eine hohe lokale Dichte an Kupfer-Perylenmonoimid wichtig.

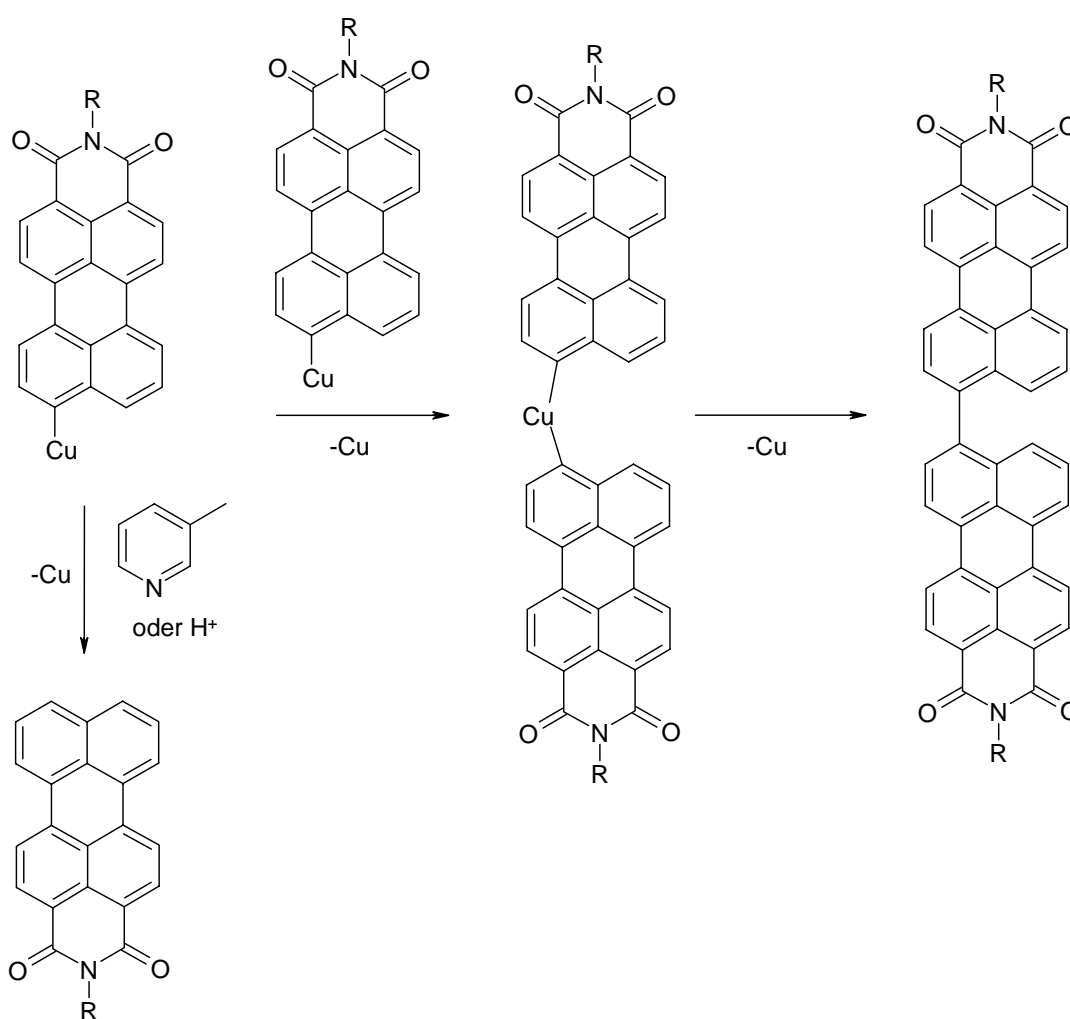


Abbildung 3-19: angenommene Reaktionsmöglichkeiten des Kupfer-Perylenmonoimides
(R = *sek*-Alkyl, Cu stabilisiert mit Liganden, siehe Abbildung 3-16)

3.4.4 Einfluss des Katalysators

In der Literatur herrschen über die Verwendung von elementarem Kupfer, Kupferionen oder Kupfersalzen unterschiedliche Meinungen. So wird gefunden, dass die Decarboxylierung von aromatischen Carbonsäuren mit Kupfer(I) und Kupfer(II)-Salzen (aus den Oxiden und der entsprechenden Säure) zu einer deutlich beschleunigten Decarboxylierung führt.⁷⁹ *F. Süßmeier* und *H. Langhals* beschreiben, dass es bei der Verwendung von Kupfer(II)-oxid mit Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) in Schutzgasatmosphäre zu keiner Decarboxylierung kommt.⁷⁵

Eigene Versuche mit Luftsauerstoff zeigen, dass es bei der Verwendung von Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid oder Kupfersulfat auf Kieselgel (SCAT)⁸⁷ in 3-Picolin sehr wohl zur Decarboxylierung und Bildung von Perylenmonoimid kommt. Bei Kupfer(II)-oxid und SCAT sind die Ausbeuten allerdings sehr gering. Im Falle des Kupfer(I)-oxids ist eine deutliche Bildung an Perylenmonoimid (**3**) zu erkennen, das Kupplungsprodukt (**4**) entsteht lediglich in Spuren.

Die Verwendung von Kupferoxiden mit Säuren, wie in der Literatur beschrieben, ist nicht möglich, da durch die Protonen die Organokupferverbindungen sehr schnell zum nicht gewünschten Perylenmonoimid (**3**) abreagieren würden. Dies ist ebenfalls ein großer Vorteil der Anhydride gegenüber Carbonsäuren als Ausgangsmaterial: Zwar bestimmt die Spaltung des Anhydridrings die Geschwindigkeit, auf der anderen Seite werden hierbei keine Protonen frei, die anschließend die Organokupferverbindung zum Perylenmonoimid abreagieren lassen (siehe auch Abbildung 3-18).

Zu beachten ist dabei, dass in der Literatur bei der Decarboxylierung meist von Carbonsäuren ausgegangen wird.

Ein weiterer ausschlaggebender Punkt ist die Feinheit des verwendeten Kupferpulvers. Ein Ersatz von handelsüblichem Kupferpulver (unbekannte Korngröße) durch feinste Kupferbronze ($\leq 45 \mu\text{m}$ Korngröße) führt zu einer deutlichen Ausbeutesteigerung.

Bei der Verwendung von Kupferpulver unter Luftsauerstoff stellt sich ebenfalls die Frage nach der Menge des Katalysators. Bei Verwendung eines 10-fachen Überschusses an Kupfer wurde ein deutlicher Ausbeutegewinn im Vergleich zur äquimolaren Menge Kupfer festgestellt. Dabei ist davon auszugehen, dass es durch die erhöhte Menge an Kupfer zu einer höheren Konzentration des Kupferperylens und damit zu einer höheren Wahrscheinlichkeit zur Kupplung kommt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt dahingegen nicht zu einer Ausbeuteerhöhung.

Da für die Reaktion offenbar der Kupfer(I)-Komplex des 3-Picolins verantwortlich ist und zudem der Reaktion Luftsauerstoff zugeführt werden muss, ist es schwierig, exakt reproduzierbare Bedingungen in der Reaktionsführung einzuhalten.

Ein weiterer Versuch zur Steigerung der Aktivität des Kupfers war die Veränderung der Morphologie der Kupferbronze. Hierbei wurde der Voransatz für vier Stunden bei 225 – 400 W im Ultraschallbad aktiviert, um die Oberflächenbeschaffenheit entsprechend zu verbessern. Dabei kommt es im Ultraschallbad zu Cavitationen, deren Implosion in der Nähe der Kupferoberfläche zum einen zur Vergrößerung der Oberfläche, als auch zum Entfernen etwaiger Oxidschichten führt.⁸⁸ Die Reaktion wurde anschließend in der üblichen Prozedur fortgeführt, es konnte allerdings kein Ausbeutegewinn festgestellt werden. Dafür lassen sich drei mögliche Ursachen finden. Zum ersten könnte die Beschallung im Ultraschall ineffektiv gewesen sein, zum zweiten kann die Kupferbronze von so guter Qualität gewesen sein, dass z.B. das Entfernen der Oxidschicht nicht ins Gewicht fällt, oder zum dritten, dass eine mögliche Oxidschicht nicht bei der Bildung des reaktiven Kupfer-Picolin-Komplex im Voransatz stört. Im Weiteren wurde daher auf eine Ultraschallbehandlung des Voransatzes verzichtet.

Des Weiteren wurde untersucht, ob sich die Ausbeute erhöht, indem Ascorbinsäure dem Ansatz zugegeben wird. Diese soll das gebildete Kupfer(II)-Oxid zum Kupfer(I)-Oxid reduzieren.⁸⁹

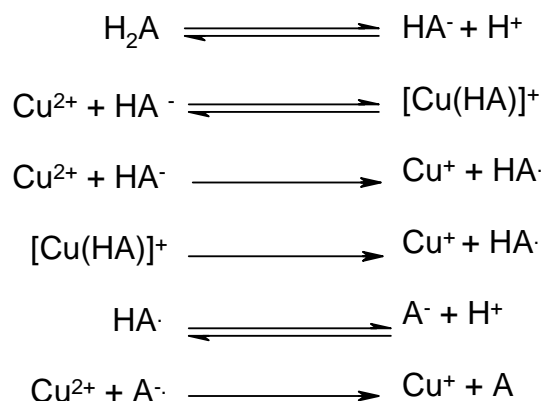


Abbildung 3-20: Angenommene Redox-Reaktion mit Ascorbinsäure⁸⁹

Eine Erhöhung der Ausbeute konnte auch hier nicht festgestellt werden.

D. Ma berichtet, dass bei der Ullmann-Kupplung der Einsatz verschiedener α -Aminosäuren einen deutlichen Effekt auf die Kupplung der halogenierten Aromaten hat.^{90,91,92} Es wurde überprüft, ob α -Aminosäuren ein möglicher Ersatz für das 3-Picolin sein könnten. Eine Bildung des Kupplungsproduktes (**4**) konnte allerdings nicht festgestellt werden (siehe Abbildung 3-21).

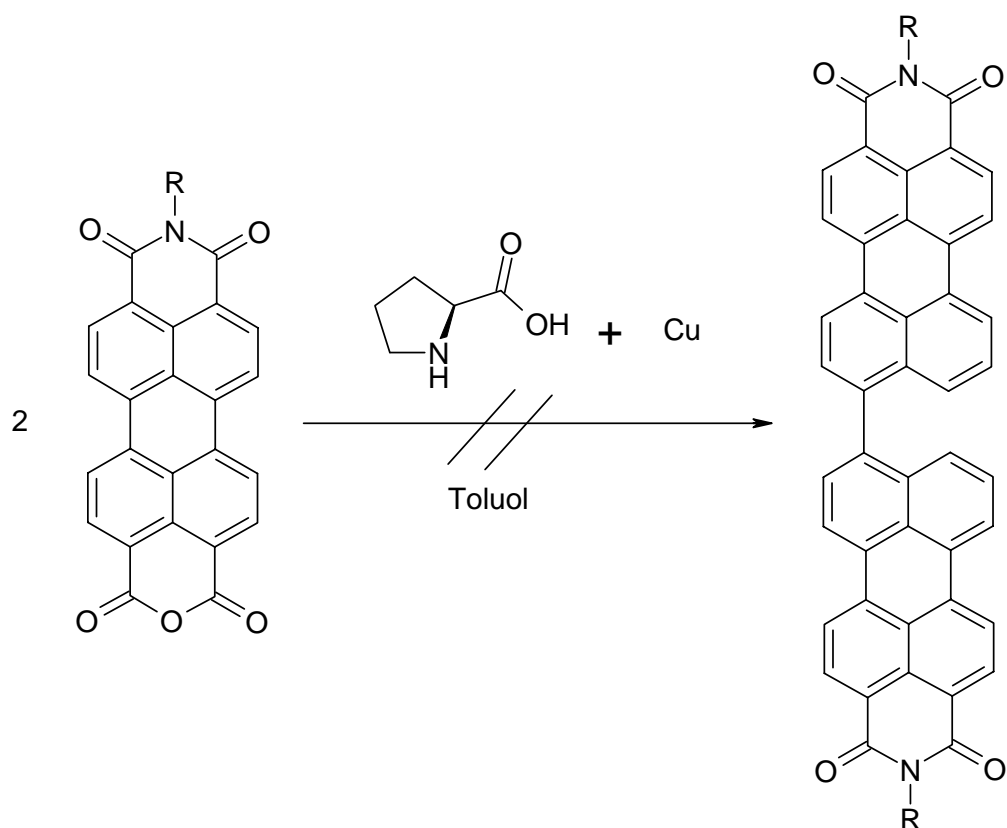


Abbildung 3-21: Kupplung mit L-Prolin und Kupfer

Weiterhin wurde untersucht, ob der Einsatz von Elektronentransferreagenzien wie 1,3-Dinitrobenzol⁹³ die Kupplung der beiden Kupferperylene fördert. Eine Zugabe von etwa einem halben Äquivalent 1,3-Dinitrobenzol führte nicht zu einer Bildung von Perylenkupplungsprodukten.

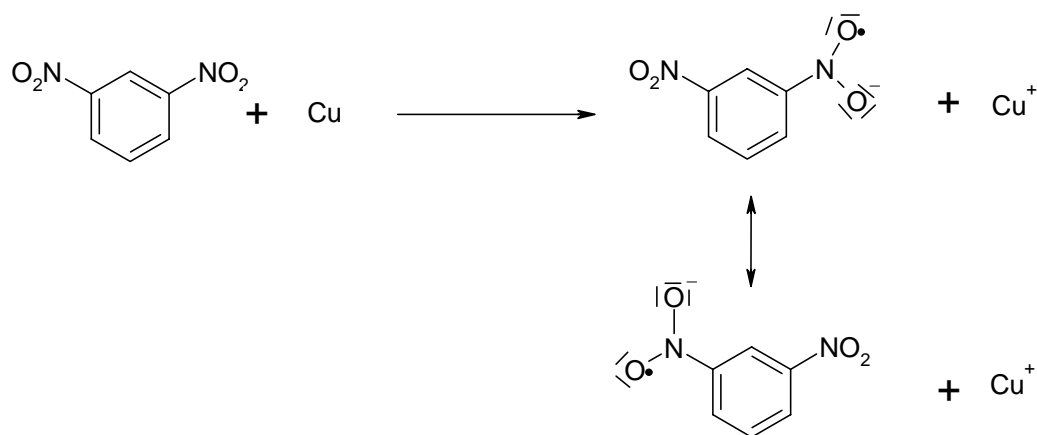


Abbildung 3-22: 1,3-Dinitrobenzol als Oxidationsmittel und ET-Reagenz

Es wurde weiter untersucht, ob die Kupplung über einen radikalischen Mechanismus durchzuführen ist. Dazu wurde sowohl Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (7) als auch Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-Dikaliumsalz mit Bleitetraacetat in *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt. Bleitetraacetat reagiert mit Carbonsäuren sowohl thermisch als auch photochemisch in einem Radikalprozess unter Decarboxylierung.

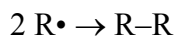
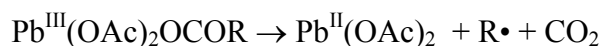
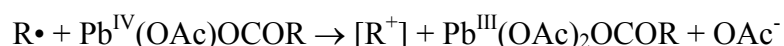
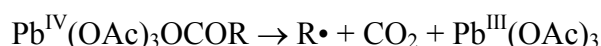


Abbildung 3-23: Decarboxylierung mit Blei-(IV)^{94,57}

Eine Rekombination der entstehenden Radikale hätte dann im Falle des Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-*N*-(1-hexylheptyl)imides (7a) zum 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl)imid] (4a) geführt. In beiden Versuchen konnten keine Hinweise auf eine Kupplung in messbarer Größe gefunden werden. Es wurde weiterhin versucht, zusätzlich zu Kupfer und 3-Picolin ein wenig Palladiumacetat zuzugeben. Die Auswertung der Dünnschichtchromatographie zeigte in diesem Fall eine hohe, wenn auch nicht ungewöhnlich hohe Ausbeute des Kupplungsproduktes neben verhältnismäßig wenig Perylenmonoimid (3). Der Einfluss des Palladiums im Zusammenspiel mit Kupfer ist aufgrund des ohnehin

schon komplexen Mechanismus des Kupfers mit der Anhydridgruppe an dieser Stelle nicht zu klären.

Diese Ergebnisse untermauern, dass es sich bei der Kupplung mit Kupferbronze in 3-Picolin nicht um eine radikalische Reaktion handelt, sondern dass zwei verhältnismäßig stabile Intermediate, wie z.B. die durch 3-Picolin komplexierten Kupferperylene rekombinieren. Die Zugabe von Palladium als zusätzlicher Katalysator scheint die Reaktion zum 9,9'-Bisperylenimid nicht zu hindern; ein eindeutiges Fördern kann aber aufgrund der Ergebnisse nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

3.4.5 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur bei der Decarboxylierung und der Kupplungsreaktion ist von besonderem Interesse. Die Bildung des reaktiven Kupfer-Picolin-Komplexes findet bereits bei niedrigen Temperaturen statt; so reicht das Rühren der Kupferbronze in 3-Picolin bei 80°C (Voransatz, 24 Stunden, siehe Kapitel 5.4) bereits aus, um die Lösung deutlich zu färben. Untersuchungen von *T. Cohen*, *R. W. Berninger* und *J. T. Wood*⁸⁰ zeigen im ESR-Spektrometer, dass Kupfer(II) zusammen mit elementarem Kupfer in Chinolin bereits bei 55°C komplett in das diamagnetische Kupfer(I) umgewandelt wird. Wird also während des Voransatzes unter Luftsauerstoff gerührt, kann davon ausgegangen werden, dass sich Kupfer(I) im Ansatz als 3-Picolin-Komplex anreichert (siehe Abbildung 3-17).

Interessant ist dabei, dass diese Reaktion nur bei Anwesenheit von elementarem Kupfer abläuft, was damit auch erklärt, warum der Einsatz von reinem Kupfer(II)-oxid ohne elementaren Kupfer unter Schutzgas, wie von *F. Süßmeier* und *H. Langhals* berichtet, nicht möglich ist, bzw. sehr geringe Ausbeuten liefert.⁷⁵

Weiterhin ist die Temperatur, bei der das Kupfercarboxylat Kohlendioxid abspaltet, interessant. Dabei sind, je nach Substanz, Temperaturen von etwas über 100°C bis über 200°C erforderlich.⁸⁰ Vergleicht man freie Carbonsäuren mit den entsprechenden Anhydriden, so ist für die Spaltung der Anhydridfunktion eine

deutlich höhere Temperatur als für die Decarboxylierung der freien Carbonsäuregruppe nötig.⁸⁰ Eine Temperatursteuerung um die entsprechenden Kupfercarboxylate zu erhalten, scheint damit zuerst nicht möglich. Wie bereits oben beschrieben, gelang es aber *Süßmeier* und *Langhals* über kinetische Versuche den Verlauf der Decarboxylierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) und den damit verbundenen Konzentrationsanstieg von Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**7a**) in refluxierendem 3-Picolin (aus dem Monokupfercarboxylat nach saurer Aufarbeitung) aufzuklären. Nach längerer Reaktionszeit reagiert schließlich das gesamte Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**7a**) zum Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) ab. Wird statt refluxierendem 3-Picolin (ca. 143°C) Chinolin (bei 190°C) verwendet, so ist das Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**7a**) nicht zu detektieren. Offenbar ist die Temperatur so hoch, dass das entstandene Kupfercarboxylat sofort zum Perylenmonoimid (**3a**) weiterreagiert. Da zur Bestimmung der Verhältnisse der Reaktionsprodukte sauer aufgearbeitet wurde, kann kein Rückschluss auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf und die thermische Stabilität des aus der Decarboxylierung entstehenden Kupferperylens gezogen werden; eine theoretische Abschätzung aus diesem Experiment fällt daher schwer.

Da das Kupferperylen schließlich entweder durch Protonenabstraktion zum nicht gewünschten Perylenmonoimid (**3**) oder durch Rekombination mit einem weiteren Kupferperylen zum gewünschten Kupplungsprodukt (**4**) reagieren kann, sollte auch durch Wahl der Temperatur die Konzentration des Kupferperylens einen möglichst hohen Wert erreichen. Die Wahl einer hohen Temperatur sollte dabei von Nutzen sein.

Dies konnte bei der Decarboxylierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) in 3-Picolin bestätigt werden. Wird eine Temperatur von 120°C gewählt, entsteht nach 24 Stunden Reaktionszeit deutlich weniger Kupplungsprodukt (**4a**), als bei einer Temperatur von 175°C (Ölbad). Hierbei konnte eine maximale Ausbeute von 23 % erreicht werden.

3.4.6 Charakterisierung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (4) als Kupplungsprodukt

Das aus der Kupplung der entsprechenden Perylenmonoimidmonoanhydride (6) entstehenden Produkt (4) kann problemlos säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform gereinigt und aus Chloroform mit Methanol gefällt werden. Es fällt als Feststoff von intensiv-roter Farbe an. Durch die langen Alkylketten an den Imidstickstoffen und die drehbare Bindung zwischen den Chromophoren weist das Bisperylene verhältnismäßig gute Lösungseigenschaften auf. Im UV/Vis-Spektrum zeigen die Bichromophore (4) von den Resten unabhängig nahezu gleiche Absorptionen. So zeigt der Bichromophor mit *sek*-C₁₃-Rest (4a) Banden bei 525, 500 und 474 nm, der Bichromophor mit *sek*-C₁₉-Rest (4b) bei 526, 500 und 474 nm. Der molare Extinktionskoeffizient liegt für den *sek*-C₁₉-Rest bei $\varepsilon = 88300$ (bei $\lambda = 526$ nm) und für den *sek*-C₁₃-Rest bei $94500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (bei $\lambda = 526$ nm).

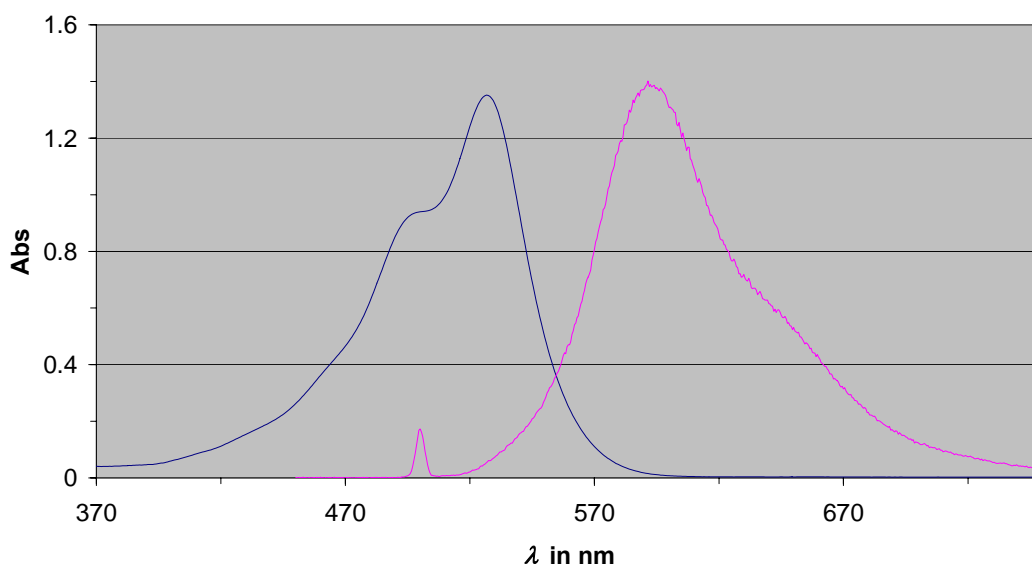


Abbildung 3-24: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b) ($\lambda_{\text{exit.}} = 500 \text{ nm}$)

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde bei beiden Substanzen mit jeweils 100 % im Rahmen der Messgenauigkeit bestimmt. Das Fluoreszenzspektrum zeigt Emission bei $\lambda = 591 \text{ nm}$ (*sek-C₁₉*) bzw. 592 und 617 nm (*sek-C₁₃*). Damit ergibt sich ein Stokes-Shift von immerhin 65 nm ($\tilde{\nu} = 153 \text{ cm}^{-1}$) für den *sek-C₁₉*-Rest resp. 67 nm ($\tilde{\nu} = 149 \text{ cm}^{-1}$) für den *sek-C₁₃*-Rest.

Die Massenspektren zeigen jeweils den Peak des Molekülions (M^+), den Chromophor nach Verlust von einem und zwei Alkylresten, sowie die Peaks aus der Spaltung der Chromophore. Zusätzlich können noch schwache Signale für den Verlust je einer halben Alkylkette beobachtet werden (siehe Abbildung 3-25 und Abbildung 3-26).

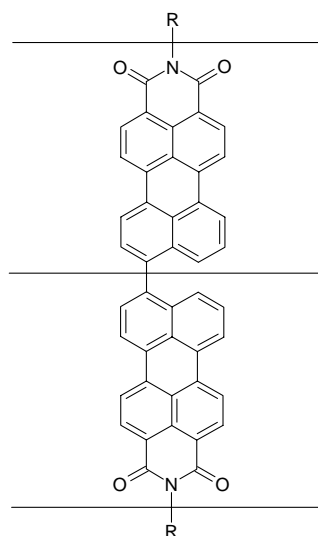


Abbildung 3-25: Hauptfragmentierung der Bis-Phenanthrenimide (4) im Massenspektrum

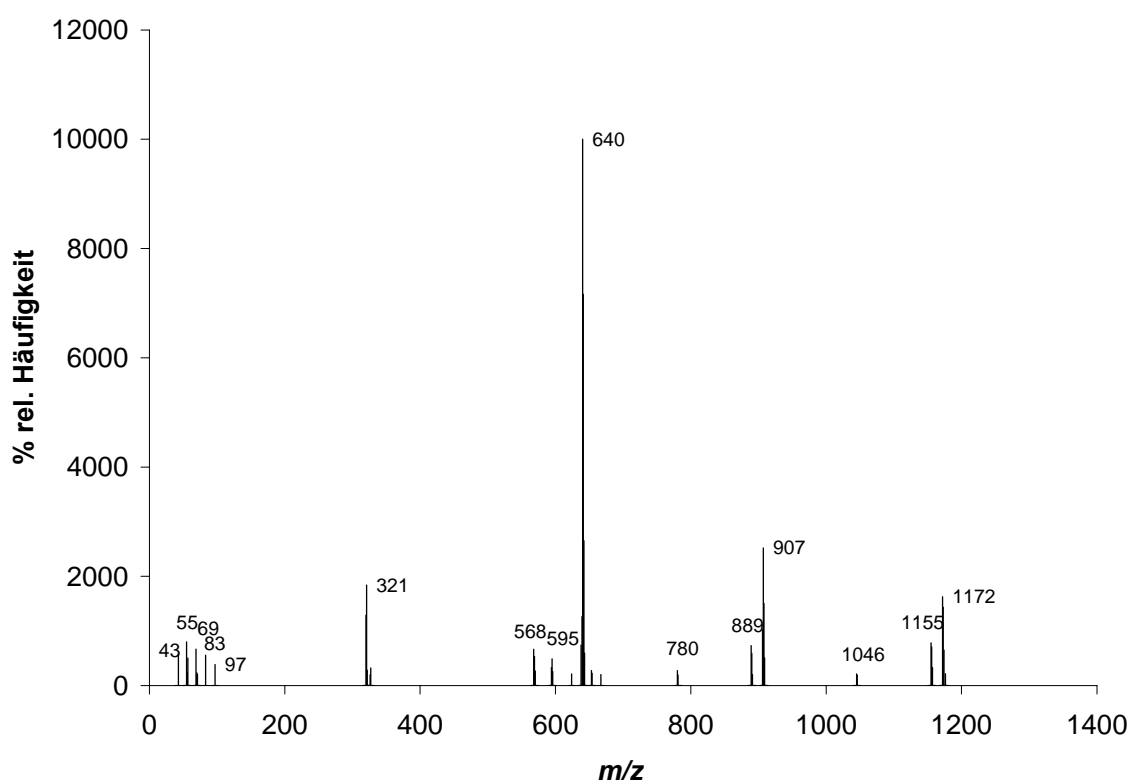


Abbildung 3-26: Massenspektrum von 9,9'-Bis-[phenanthren-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b)

Die Schmelzpunkte der Perylenbichromophore (**4**) liegen auf Grund des ausgedehnten aromatischen Systems über 250°C beim *sek*-C₁₃-Rest und zwischen 243 – 245°C beim *sek*-C₁₉-Rest.

Das Infrarotspektrum zeigt ähnliche Banden wie das des Perylenbisimid (**2**). Neben den aromatischen und aliphatischen Schwingungsbanden lassen sich die Banden bei 1693 und 1652 cm⁻¹ dem Bisimid-Sechsring zuordnen.

3.5 Übertragbarkeit der Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin auf aliphatische Anhydride

Aufgrund der Ergebnisse bei der Kupplung der Perylenmonoimidmonoanhydride (**6**) mit elementarem Kupfer in 3-Picolin liegt die Frage nahe, ob der Aromat eine essentielle Rolle bei der Kupplung spielt. Es wurde deshalb ein einfaches Anhydridmolekül gewählt, dessen Kupplungsprodukt anschließend analytisch nachgewiesen werden kann.

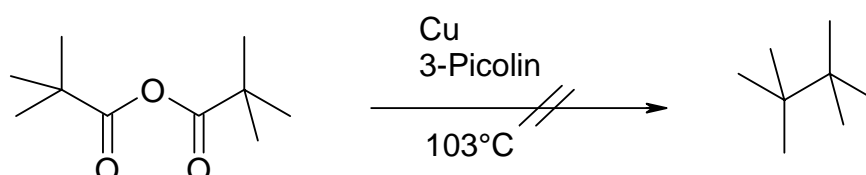


Abbildung 3-27: Kupplungsversuch von Pivalinsäureanhydrid

Die Umsetzung des Anhydrids erfolgte analog der Umsetzungen des Perylenmonoimidmonoanhydrids (**6**) mit 3-Picolin und Kupferbronze (siehe Kapitel 5.9). Nach dem Abkühlen erstarrt die Lösung und wird mit konzentrierter Salzsäure gegen Chloroform ausgeschüttelt, um das 3-Picolin restlos zu entfernen. Der farblose Feststoff wird anschließend untersucht und mit Literaturdaten⁹⁵ verglichen. Im ¹H-NMR ist für das Produkt lediglich ein Singulett bei 1.23 ppm zu erkennen. Im Tieffeld sind keine Signale vorhanden, so dass die Methylgruppe des 3-Picolins ausgeschlossen werden kann. Im ¹³C-NMR ist neben den Signalen bei 27.0 und 38.6 ppm auch ein Signal bei 185.6 ppm zu erkennen, das dem Kohlenstoff der Anhydridgruppe zugeordnet werden muss. Da im hohen Feld keine weiteren Signale zu beobachten sind, kann ein Gemisch aus Edukt und vermutetem Produkt ausgeschlossen werden.

Diese Ergebnisse stützen die Annahme von *T. Cohen* und *R. A. Schambach*⁷⁹, dass für den Angriff des Kupfers eine π -Bindung in unmittelbarer Nähe vorhanden sein

muss (siehe Kapitel 3.4.1, Abbildung 3-16). Eine direkte Übertragung dieses Mechanismus auf aliphatische Anhydride ist somit nicht möglich.

3.6 Alternative Kupplung ausgehend von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (3)

3.6.1 Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8)

Da auch nach Optimierung der Kupplung mit Kupferbronze und 3-Picolin immer noch deutliche Mengen des decarboxylierten, nicht gekuppelten Produktes, Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) entstehen, besteht natürlich ein besonderes Interesse, dieses Produkt entweder selbst zu kuppeln oder dem Kupplungsprozess wieder zuzuführen.

Die Möglichkeiten dazu wurden bereits in Kapitel 3.2 erwähnt. Die Kupplung wurde von *H. Quante* und *K. Müllen* ausgehend von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-brom-3,4-(1-alkylimid) mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel⁶⁴ durchgeführt. Auch *H. Langhals* und *F. Süßmeier*⁶⁸ gehen zuerst vom bromierten Perylenrest aus und kuppeln anschließend mit Bis(triphenylphosphin)dichlornickel in Ausbeuten um die 50 %. Ein anderer Weg wird von *H. Langhals*, *G. Schönmann* und *L. Feiler* beschrieben. Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) wird in geschmolzenem Kaliumhydroxid im Nickel-Tiegel auf 290°C erhitzt. Dabei bildet sich Quaterylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4;13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (**5a**) in einer Ausbeute von 4 %.⁶²

Viele metallkatalysierte Kupplungsreaktionen liefern die besten Ausbeuten, wenn sie mit Aryliodiden⁹⁶ durchgeführt werden. Arylbromide liefern oft geringere Ausbeuten, Arylchloride sind für die meisten dieser Reaktionen zu unreaktiv. Es wurde deshalb zuerst versucht, bromiertes Perylenmonoimid mit Kaliumiodid und Kupferiodid umzuhalogenieren.⁹⁷ Problematisch dabei ist, dass das Umhalogenieren nicht quantitativ erfolgt und die Mischung aus iodiertem und bromiertem Perylenmonoimid nicht chromatografisch getrennt werden kann.

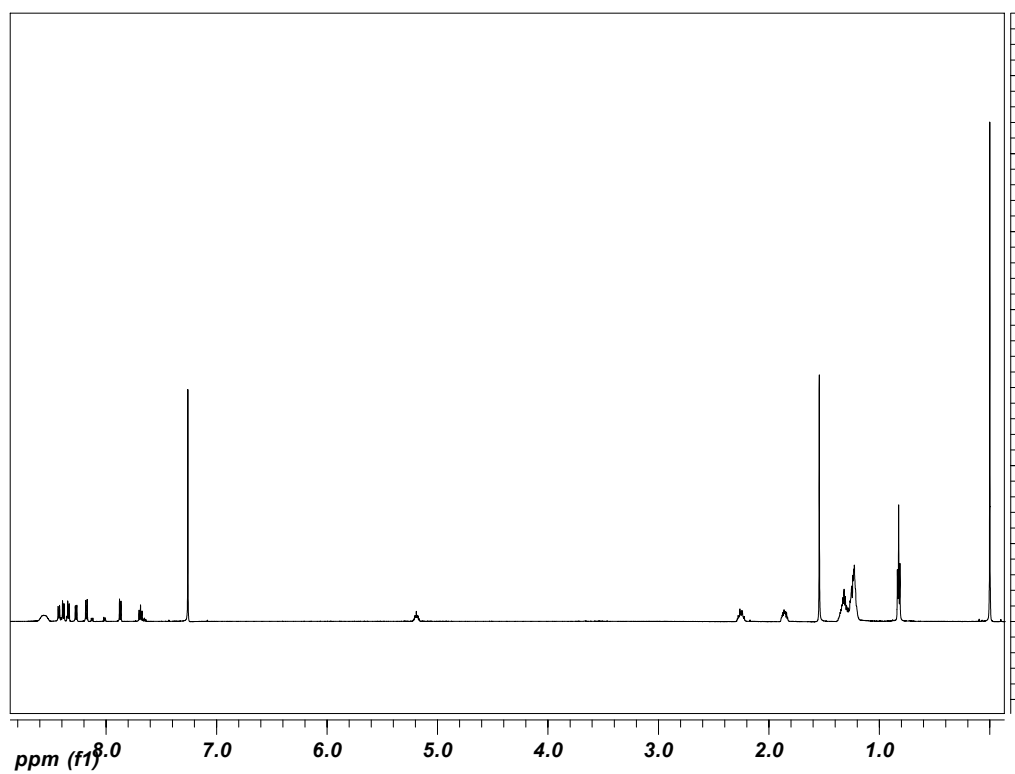
Als Alternative dazu wurde der Perylenkern mit Iod und Orthoperiodsäure direkt an Position 9 iodiert.⁹⁸ Dies gelang in einer Ausbeute von 58 %.

3.6.2 Charakterisierung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**)

Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**) ist in der Literatur nicht bekannt. Die Substanz bildet nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel und Fällungen aus Chloroform mit Methanol einen orangefarbenen Feststoff. Im Infrarotspektrum sind neben den Signalen, die auch für Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) zu beobachten sind, zwei schwache Absorptionen bei 1105 und 1048 cm^{-1} zu sehen, die der Kohlenstoff-Iod Gerüstschwingung zugeordnet werden können.⁹⁹

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man, im Vergleich zum Perylenmonoimid (**3a**), das vicinale Proton zum Iod über sein Signal bei 7.87 ppm und das peri-Proton bei 8.18 ppm. Auch das Signal bei 7.69 ppm kann als Triplett sicher dem Proton auf Position 11 zugeordnet werden. Durch die Bildung von diiodiertem Perylen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemischs die entsprechenden Verschiebungen der Banden zu beobachten. Da bei dem diiodierten Produkt das Triplett erhalten bleibt und auch nur um 0.03 ppm in Richtung Hochfeld verschoben wird, ist es unwahrscheinlich, dass sich das zweite Iod in unmittelbarer Nähe zur Position 11 befindet. Die sehr starke Verschiebung des Signals bei 7.87 ppm zu tiefem Feld ist ein Indiz für eine Substitution in vicinaler Nachbarschaft, also in Position 7. Dafür spricht auch, dass kein weiteres Dublett des Signals bei 8.27 ppm vorliegt und das Integral des Signals dabei etwas unter 1 H liegt.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das iodierte Kohlenstoffatom dem Signal bei 102.9 ppm zuzuordnen.



**Abbildung 3-28: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8a)
(Angabe in ppm)**

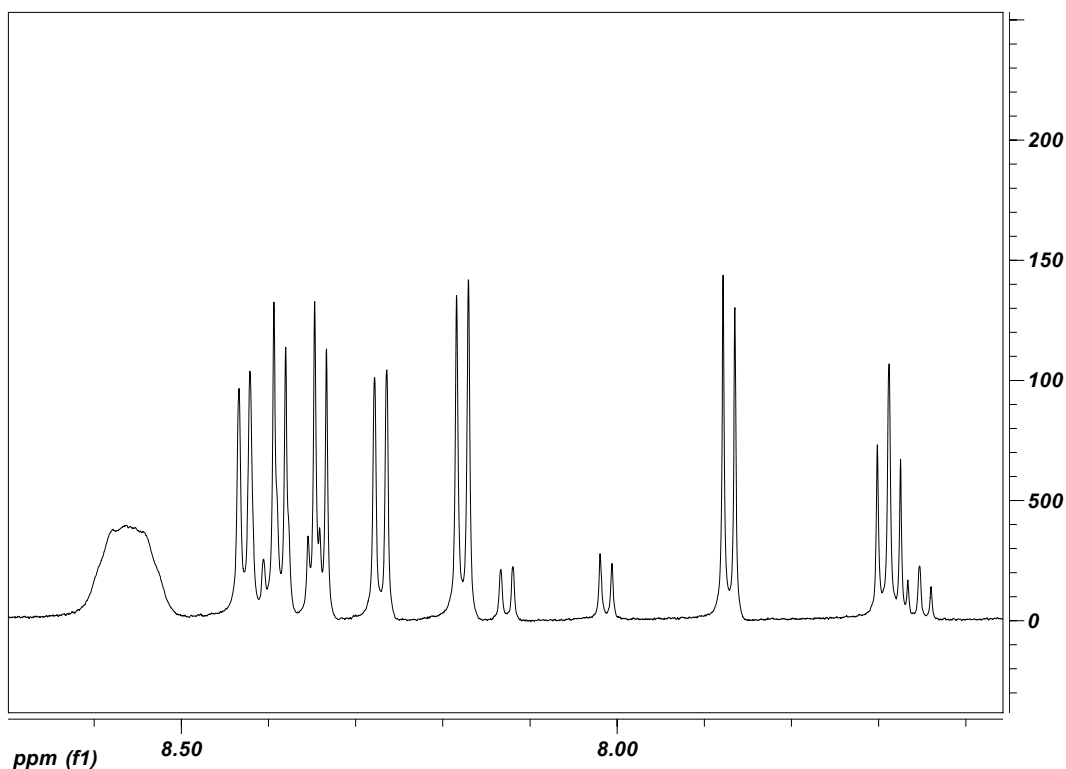


Abbildung 3-29: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8a**)**
(Angabe in ppm)

Die UV/Vis-Absorption von 9-Iodperylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**) mit $\lambda = 510.4$ und 485.5 nm im Vergleich zum nicht iodierten Perylenmonimid (**3a**) ist etwas bathochrom verschoben. Dieser Trend ist ebenso bei der Fluoreszenz mit 538.5 und 578 nm zu beobachten. Betrachtet man nach dem Königschen Farbprinzip das Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) als inverses Farbsystem mit einem fehlenden Akzeptor, so ist der bathochrome Shift nach Einführen des Iods plausibel, weil damit das System erweitert bzw. vervollständigt wird. (siehe auch Kapitel 3.1)

Die Fluoreszenzquantenausbeute von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**) fällt, verglichen mit dem Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2a**), mit $\Phi = 97\%$ etwas geringer aus.

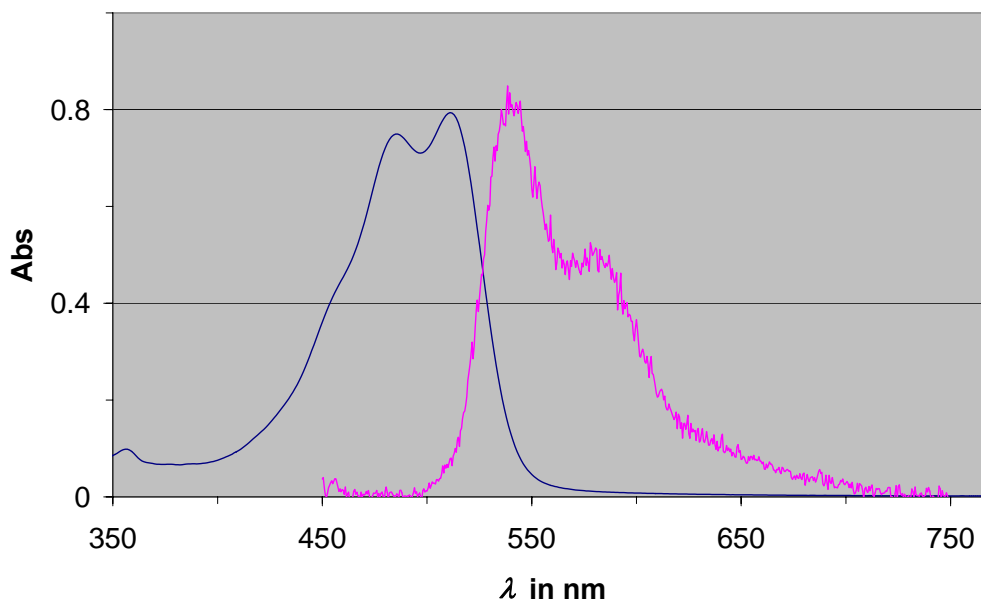


Abbildung 3-30: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**) ($\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$)

3.6.3 Kupplung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**)

Das nach Kapitel 5.4.3 synthetisierte Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**) soll wieder zur Kupplung zu dem Bis-Perylen (**4a**) eingesetzt werden. Ein direktes Zugeben des Peryleniodids in den Ansatz (Kupfer, 3-Picolin, Perylenmonoimidmonoanhydrid) sollte allerdings nicht erfolgreich sein, da die Reaktion des Peryleniodids mit dem Kupfercarboxylat mit hoher Wahrscheinlichkeit ohne Decarboxylierung zu Arylcarboxylaten führen würde. Analoge Untersuchungen an Aryliodiden wurden von *T. Cohen und A. H. Lewin* durchgeführt.^{80,100}

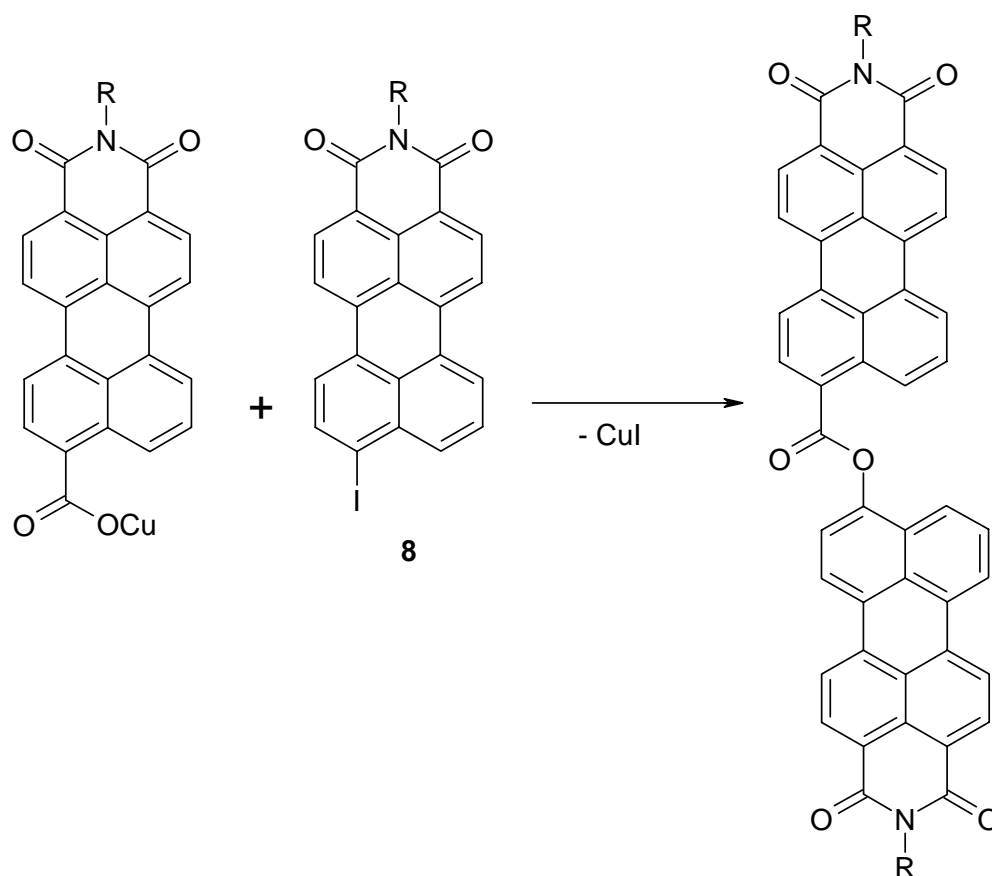


Abbildung 3-31: Reaktion von Peryleniodid mit Kupfercarboxylat
(R = *sek*-Alkyl)

Alternativ dazu wurde deshalb versucht, das iodierte Perylenmonimid mit einer Kupplung über Nickel(II)chlorid, Natriumhydrid und Zinkpulver als Reduktionsmittel durchzuführen, wie von *G. Lin* und *R. Hong*¹⁰¹ beschrieben. Der Mechanismus ist dabei mit dem von *H. Langhals* und *F. Süßmeier* verwendeten System Nickelchlorid / Zinkpulver vergleichbar.⁶⁸ Das Nickel(II) wird in situ zu Nickel(0) reduziert und addiert dann oxidativ ein Aryliodid, indem es sich insertiert. Nach einer weiteren Reduktion und erneuter Insertion wird dann eine Diaryleinheit reaktiv eliminiert.

Der von *G. Lin* und *R. Hong* beschriebene Bis(triphenylphosphin)dichlornickel-Komplex wurde nach *L. M. Venanzi*¹⁰² aus Nickelchlorid, Triphenylphosphin und Eisessig in 86 % Ausbeute erhalten.

Die Umsetzung des Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptyl-imid) (**8a**) mit Bis(triphenylphosphin)dichlornickel in Toluol unter Reduktion von Natriumhydrid und frisch aktiviertem Zinkstaub¹⁰³ erfolgt innerhalb von sechs Stunden bei 85°C. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit Chloroform wird das Bis-Perylen (**4a**) in einer Ausbeute von 74 % erhalten.

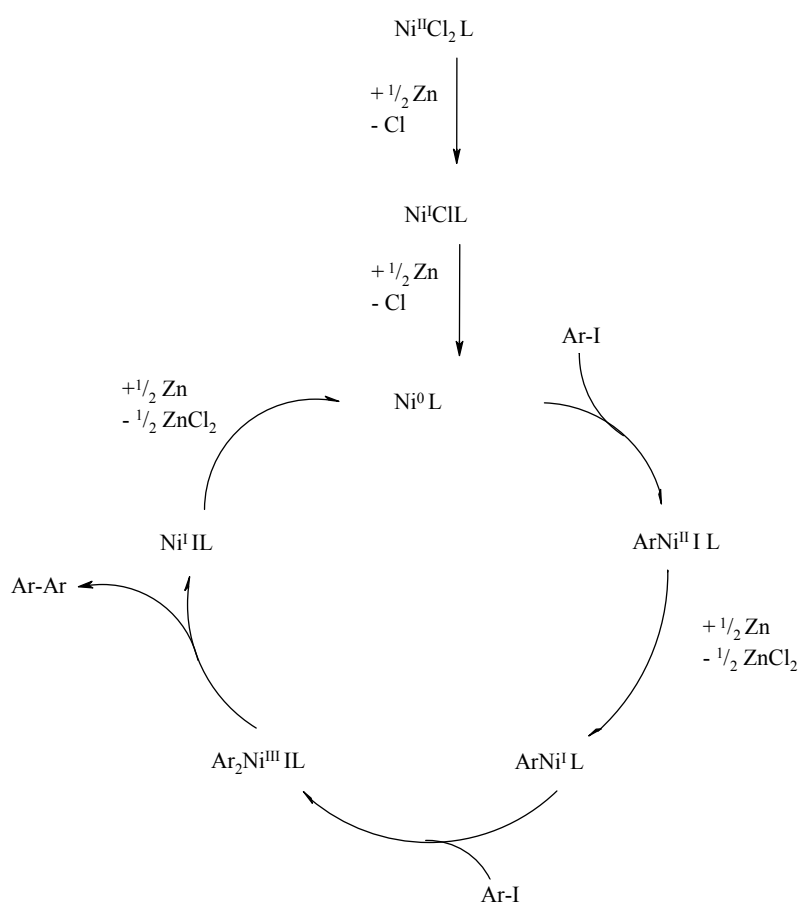


Abbildung 3-32: Reaktionszyklus der Nickelkupplung

Geht man, je nach Reaktionsführung, bei einer Kupplung des Perylenmonoimidmonoanhydrides (**6a**) mit Kupfer und 3-Picolin von einer Menge an Perylenmonoimid (**3a**) als Nebenprodukt von 40 % aus, dann kann

durch das Iodieren und anschließendes Kuppeln die Gesamtausbeute noch um ca. 17 % gesteigert werden.^{104,105}

3.7 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-alkylimid) (5)

3.7.1 Synthese ausgehend von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (4)

Nach der Kupplung zu 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (4) wurde die cyclisierende Aromatisierung, wie von *P. Blanke* beschrieben^{49,74}, in Diglyme (Diethylenglykoldimethylether) mit Kalium-*tert*-butylat und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) durchgeführt. Dieses System wurde 2001 von *T. Sakamoto* und *C. Pac*⁷¹ als so genannte „*Green-Route*“ zur Synthese von Perylenfarbstoffen vorgestellt (siehe auch Kapitel 3.2), konnte allerdings nicht zur Kupplung zweier Perylenkörper zum Quaterrylen verwendet werden. Nach der Kupplung zu den entsprechenden Bis-Perylenen (4) erfolgt die cyclisierende Aromatisierung mit diesem System mit einer Ausbeute von 46 % für das Quaterrylen mit *sek*-C₁₃-Alkylrest (**5a**) bzw. mit 28 % für den *sek*-C₁₉-Rest (**5b**). Die Ausbeuten lassen sich bei entsprechender Vergrößerung des Versuchsansatzes mit Sicherheit erhöhen, da bei diesen Größenordnungen durch die Aufarbeitung mit prozentual hohen Verlusten zu rechnen ist. (Ausbeute des *sek*-C₁₃-Ansatzes vor der Chromatographie: 71 %, vgl. Lit.⁴⁹)

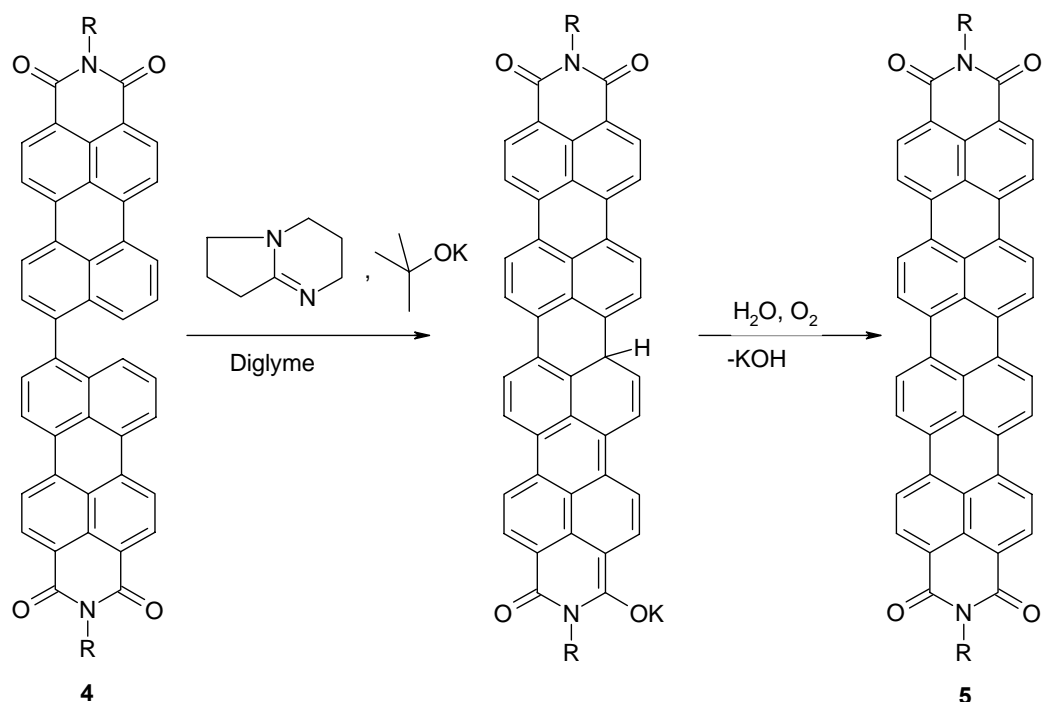


Abbildung 3-33: Vermuteter Mechanismus der cyclisierende Aromatisierung des Bis-Perylens (4) mit DBN / *tert*-BuOK

Alternative Rearomatisierungsmethoden, wie z.B. von *H. Quante* und *K. Müllen*⁶⁴ oder *H. Langhals*, *G. Schönmann* und *M. Feiler*, verwenden drastische Methoden wie Alkalischmelzen z.T. unter Zusatz von Oxidationsmitteln. DBN als nicht nucleophile Base im Zusammenspiel mit Kalium-*tert*-butylat und Diglyme besitzt die Möglichkeit auch nicht CH-acide Protonen, wie hier im Bis-Perylen, zu abstrahieren. Interessanterweise bildet dabei das DBN mit dem Kalium-*tert*-butylat einen „reaktiven Komplex“, der für die Reaktion wesentlich ist. Bei der Synthese von Perylenbisimiden (4) aus zwei entsprechenden Naphthalinimiden kann die hohe Ausbeute nur durch Verwendung von Kalium-*tert*-butylat und einem geeigneten Lösungsmittel erreicht werden.⁷¹

Im Fall der cyclisierenden Aromatisierung des Bis-Perylens (4) wird, überträgt man den Mechanismus von *T. Sakamoto*, ein Kalium-Kation an der Carbonylgruppe des Bisimids anlagern und somit die Acidität des Protons an der Position 10 erhöhen. Treten die beiden Perylenreste in räumliche Nähe, wird nach Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen den

Positionen 10 und 10' und anschließender wässriger Aufarbeitung das Gerüst unter cyclisierender Aromatisierung oxidiert (Abbildung 3-33). Entsprechende Zwischenstufen für das Perylen konnten von *T. Sakamoto* spektroskopisch nachgewiesen werden.⁷¹

Nach dem Aufarbeiten wird das Quaterrylenbisimid (**5**) mit Methanol oder Eisessig gefällt und über Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Durch das ausgedehnte aromatische System sind die Quaterrylenbisimide (**5**) gemessen an den vergleichbaren Perylenbisimiden (**2**) verhältnismäßig schlecht löslich und neigen auf der Chromatographiesäule zur deutlichen Verbreiterung der Banden, was eine Aufreinigung erschwert.

Das Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-nonyldecylimid) (**5b**) neigt beim abschließenden Fällen aus Chloroform zum Ausölen. Die Polarität der Lösung wurde dabei durch sukzessive Zugabe von kleinen Mengen Eisessig und wiederholtem Einengen am Rotationsverdampfer erhöht, was schließlich zur Fällung des Quaterrylenbisimid (**5b**) führte.

3.7.2 Charakterisierung von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-alkylimid) (5)

Die säulenchromatographische Aufreinigung und Fällung ergibt einen Feststoff von nahezu schwarzer Farbe. Das UV/Vis-Spektrum zeigt zwei Banden bei $\lambda = 761$ und 694 nm für den *sek*-C₁₃-Rest (**5a**) und 760 und 693 nm beim entsprechenden *sek*-C₁₉-Rest (**5b**). Bei $\lambda = 628$ nm ist in beiden Fällen eine schwache Schulter zu erkennen. Im Vergleich zur Absorption des Perylenbisimid (**2**) erfolgt ein bathochromer Shift von immerhin 240 nm. Da nach dem Königschen Farbprinzip die Akzeptoren und Donatoren in den Systemen gleich bleiben, ist die bathochrome Verschiebung vor allem durch die Erweiterung des konjugierten Systems zu erklären. Vergleicht man dazu auch die Absorptionen von Perylen (**13**) mit 439 nm und Quaterrylen mit 670 nm (in 1-Methylnaphthalin)¹⁰⁶, so entsteht ein Shift von 231 nm, der in einer

vergleichbaren Größenordnung zu den entsprechenden Bisimididen (**2**) liegt (siehe auch Kapitel 3.1, Abbildung 3-1).

Die Fluoreszenz von Quaterrylene-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-alkylimid) (**5**) besitzt mit $\lambda = 805$ nm für den *sek*-C₁₃-Rest und 806 nm für den *sek*-C₁₉-Rest einen Stokes-Shift von $\lambda = 44$ resp. 46 nm ($\tilde{\nu} = 227$ resp. 217 cm⁻¹).

Die Schmelzpunkte liegen bei beiden Resten auf Grund des ausgedehnten aromatischen Systems über 250°C.

Im Infrarot-Spektrum sind, wie auch bei den Perylenbisimididen, neben den üblichen Aromaten- und Aliphatenschwingungen die Banden für Imid-Sechsringe bei 1688 und 1649 cm⁻¹ für den *sek*-C₁₃-Rest, resp. 1692 und 1651 cm⁻¹ für den *sek*-C₁₉-Rest zu erkennen.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind analog zu den Perylenbisimididen (**2**) die Signale für die aliphatischen Ketten in Bereich von 0.77 – 2.37 ppm, die des α -Protons zum Imidstickstoff bei 5.11 – 5.16 ppm zu finden. Die aromatischen Protonen des Quaterrylengerüsts bilden Multipletts im Bereich von 7.75 – 8.46 ppm.

Das Massenspektrum von Quaterrylene-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-nonyldecylimid) (**5a**) zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 1170$, sowie den einmaligen und zweimaligen Verlust der Alkylkette bei $m/z = 905$ und 638, welche dann bei $m/z = 266$ zu erkennen ist.

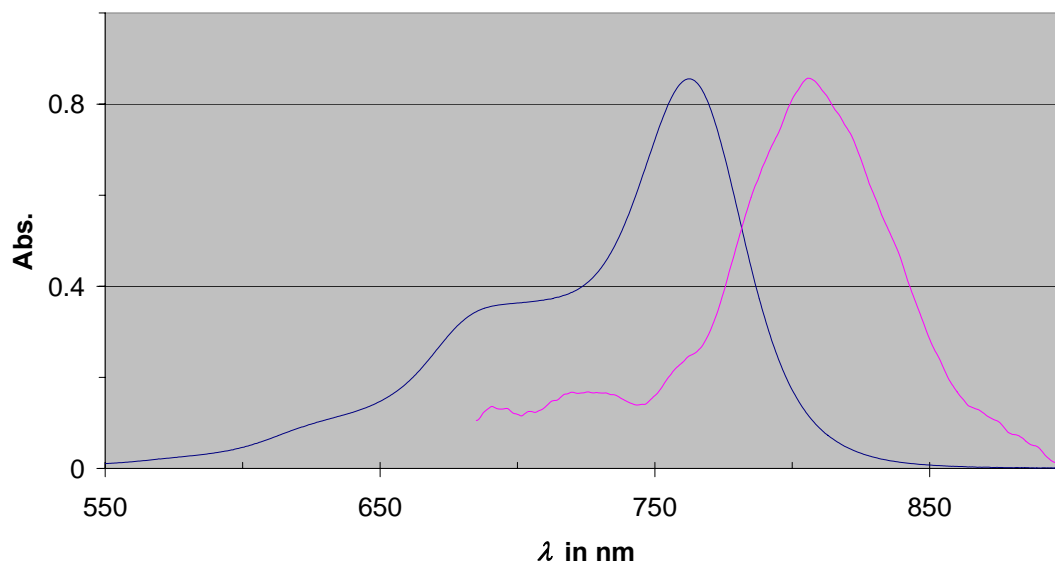


Abbildung 3-34: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-nonyldecylimid) (5b) ($\lambda = 676$ nm)

3.7.3 Alternativer Syntheseversuch über Eintopfreaktion

Da die direkte Synthese von Quaterrylenbisimiden (**5**) nach *T. Sakamoto* und *C. Pac*⁷¹ nicht gelingt⁷² (siehe auch Kapitel 3.2), muss sie mit zwei Schritten über das einfach gekuppelte 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (**4**) erfolgen, die entsprechende Aufarbeitungsschritte erfordern. Es wurde deshalb versucht, beide Reaktionsschritte in einer so genannten Eintopfreaktion auszuführen und somit Aufarbeitungsverluste zu vermeiden und Zeit zu sparen. Nachteil der Eintopfreaktionen ist, dass häufig zusätzliche Nebenprodukte entstehen, die nur unter Ausbeuteverlusten abgetrennt werden können.

Der Voransatz wird dabei wie beschrieben mit Kupfer-Bronze und 3-Picolin bei 80°C unter Wasserausschluss ca. 24 Stunden gerührt. Anschließend wird das entsprechende Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) zugegeben, auf 175°C erhitzt und über eine Kanüle DBN zugegeben. Nach der Zugabe von DBN neigt die Reaktionsmischung zum

Eintrocknen, weshalb unter Umständen die Zugabe von etwas 3-Picolin nötig sein kann.

Die Reaktionslösung verfärbt sich rasch violett. Nach 25 Minuten wird die Reaktionslösung abgekühlt und mit Chloroform und 2 M Salzsäure aufgearbeitet. Das Gemisch wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform und Chloroform-Ethanol-Mischung aufgereinigt und nach Fällen eine Ausbeute von 12.6 % an Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (**5a**) erhalten. Als Nebenprodukt fällt ebenfalls das decarboxylierte Perylenmonoimid (**3a**) an, das nach Kapitel 3.6 weiterverwendet werden kann.

Das Ergebnis dieses alternativen Syntheseweges ist mit einer Ausbeute von 12.6 %, im Vergleich zu 35 % bei der Kupplung zu dem Bis-perylen (**4**) und 46 % beim Ringschluss zum entsprechenden Quaterrylenbisimid (**5**) mit einer Gesamtausbeute von 16 % konkurrenzfähig (siehe Abbildung 3-35).

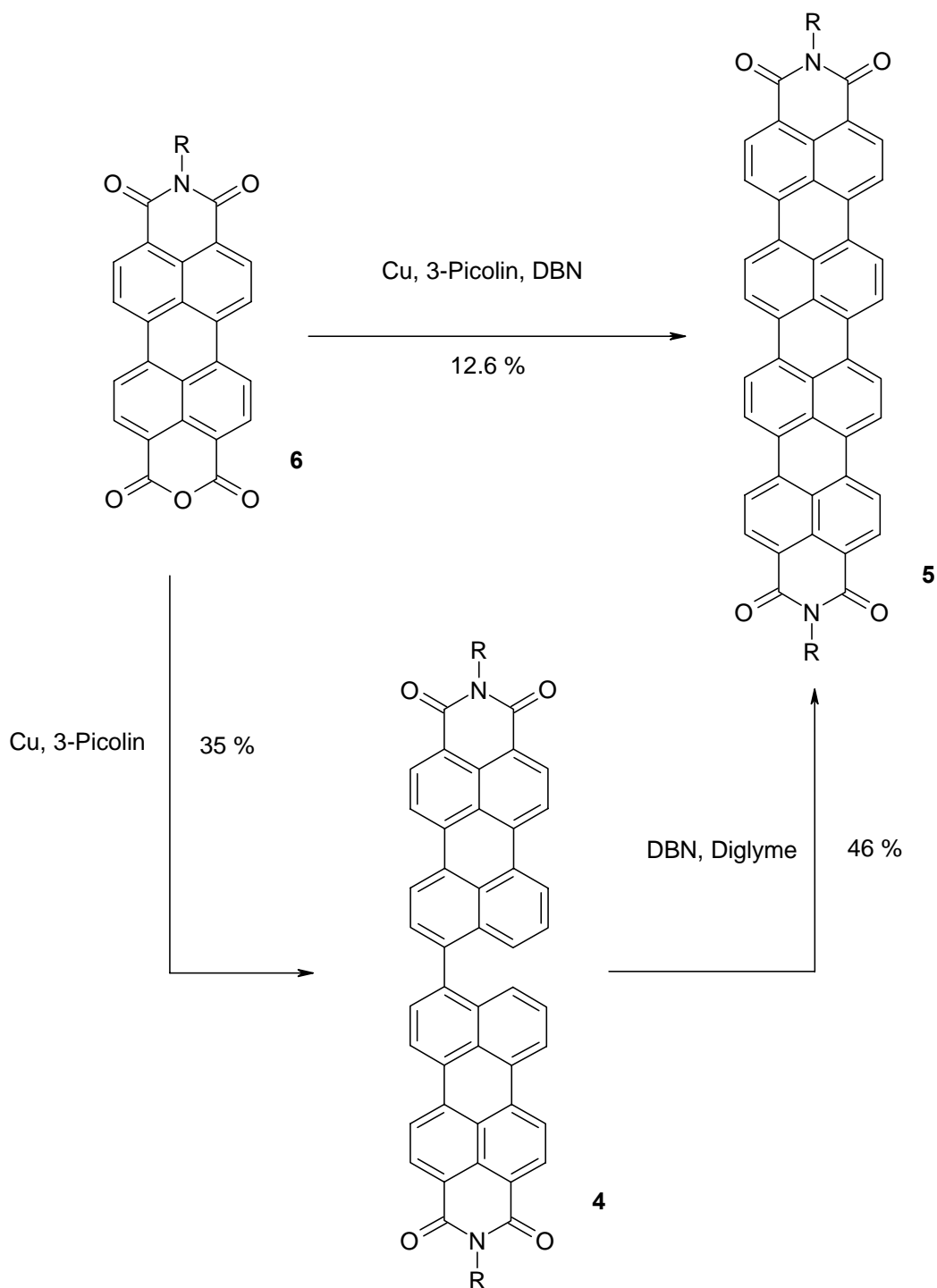


Abbildung 3-35: Alternativer Syntheseweg als Eintopfreaktion (R = Hexylheptyl)

Zur Ermittlung der Reaktionszeit wurde die Eintopfreaktion über Dünnschichtchromatographie und UV/Vis-spektroskopisch überwacht. Da sich

die Absorptionen der Perylenmonoimide (**3**) und der Bichromophore (**4**) im kurzwelligen, die Absorptionen der Quaterrylenbisimide (**5**) im langwelligen visuellen Spektrum befinden, lässt eine Probe der Reaktionslösung auch ohne vorheriges Aufarbeiten Rückschlüsse auf die Produktverteilung zu. Dabei ist zu berücksichtigen, dass unlösliche Bestandteile, die vor allem nach langer Reaktionszeit entstehen, damit nicht erfasst werden können. Da die Proben mit einer Kapillare aus dem Reaktionsgefäß entnommen wurden, kann natürlich nicht davon ausgegangen werden, dass später in der Küvette bei jeder Messung vergleichbare Mengen vermessen werden. Es wurde deshalb auf den Schnittpunkt der Kurven bei 535 nm auf $E = 1$ normiert. Bei dem Schnittpunkt handelt es sich damit nicht um den isosbestischen Punkt.

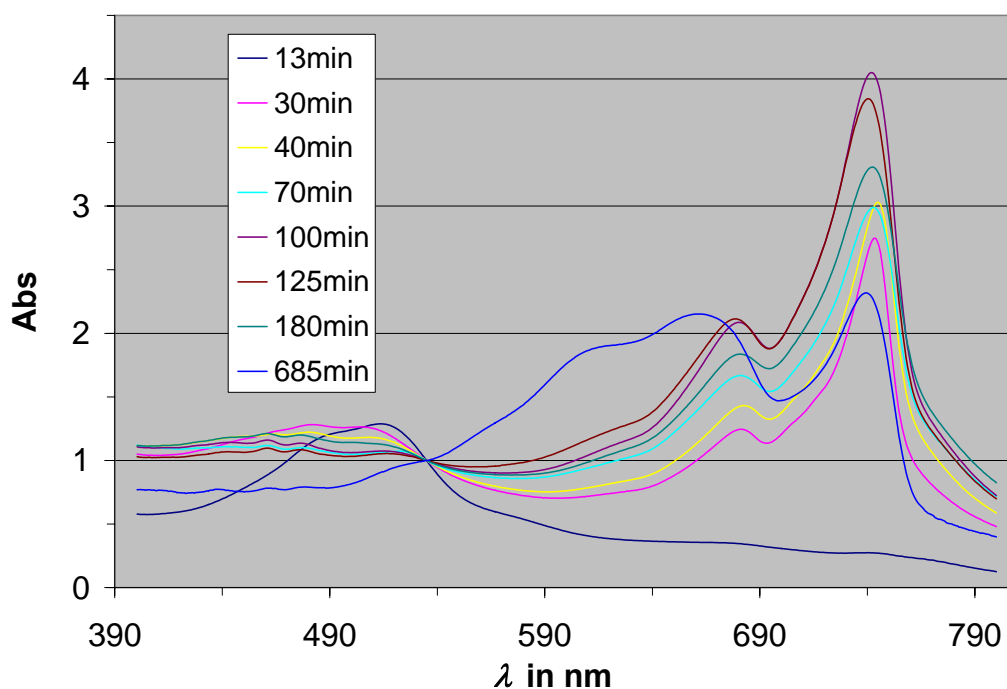


Abbildung 3-36: Reaktionskontrolle der Eintopfreaktion
(standardisiert bei $\lambda = 535 \text{ nm}$)

Die anfänglich gut strukturierten Absorptionsbanden bei 523 und 487 nm von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) verschwinden bereits nach wenigen Minuten in einem unstrukturierten Grundrauschen, in dem sich die Banden des Eduktes, des Monoimides (**3a**) und des einfachen Kupplungsproduktes (**4a**) überlagern. Bereits nach 30 Minuten Reaktionszeit ist eine intensive Bande bei 743 und 681 nm, also im langwelligen visuellen und nahen Infrarotbereich, zu erkennen. Die Abweichungen zu den gemessenen Wellenlängen der Reinsubstanz sind durch das Gemisch verschiedener Substanzen (z.B. 3-Picolin) zu erklären.

Wird die Reaktionszeit verlängert, so ist auf dem DC keine Bande mehr zu erkennen, obwohl im UV/Vis-Spektrum die Banden im langwelligen Bereich noch zunehmen. Dies ist, wie oben bereits erwähnt, damit zu erklären, dass die Menge der unlöslichen Bestandteile überwiegt (und auf dem DC andere Banden überdecken), im UV/Vis-Spektrum aber nicht ins Gewicht fallen, da dort nur das Verhältnis der löslichen Bestandteile zueinander zu messen ist.

Nach einer Reaktionszeit von über 10 Stunden ist im UV/Vis-Spektrum ein Abfall der Banden bei 743 und 681 nm zugunsten eines etwas kürzerwelligen Bereiches zwischen 600 und 680 nm zu sehen, was dafür spricht, dass das Quaterrylenbisimid (**5a**) abgebaut wird. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass möglicherweise nur noch ein sehr geringer Teil der Probe löslich ist und das Abbauprodukt, das diese etwas hypsochrome Absorption verursacht, nur in Spuren vorliegt.

Um abzuklären, ob sich im Rückstand Quaterrylen¹⁰⁶ befindet, wurde das Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahiert, getrocknet und anschließend im Feinvakuum in der Sublimationsapparatur auf 380°C erhitzt. Es konnten keine messbaren Mengen an Sublimat gewonnen werden. Auch massenspektrometrische Untersuchungen gaben keinen Anhaltspunkt auf unsubstituiertes Quaterrylen. Auch der Versuch, in heißem 1-Methylnaphtalin entsprechende Banden im UV/Vis-Spektrum nachzuweisen, gelang nicht. Das Infrarotspektrum des unlöslichen Rückstandes zeigt ein wenig strukturiertes Bild, was den Schluss nahe legt, dass sich durch den Abbau ein Gemisch verschiedener polycyclischer Aromaten gebildet hat.

Ein weiteres Problem wurde während der Versuche offensichtlich: Die Quaterrylenbisimide (**5**) sind offenbar nicht so chemisch inert wie die entsprechenden Perylenbisimide (**2**). So ist es mehrfach vorgekommen, dass die im Rohprodukt nachgewiesenen Quaterrylenbisimide (**5**) (Nachweis über Farbe und Referenz-Probe auf dem Dünnschichtchromatogramm) während der Aufarbeitung mit 2 M Salzsäure und Chloroform offenbar zersetzt wurden. Ein möglicher Grund ist, dass in der Hitze das Kupfer zusammen mit der Salzsäure reduzierend auf das Bisimid wirkt und dieses entsprechend abbaut. Wird der Ansatz zuerst gekühlt, schnellstmöglich filtriert und dann mit Salzsäure und Chloroform aufgearbeitet, so ist anschließend das Quaterrylenbisimid nicht oder nicht vollständig abgebaut und kann nach den üblichen Methoden aufgereinigt werden.

Weiter wurde untersucht, ob die Zugabe von etwas Hydroxyaceton^{107,108,109} als Radikalüberträger und Reduktionsmittel zu einer Ausbeuteerhöhung der Eintopfreaktion führt. Dies konnte nicht bestätigt werden; das Dünnschichtchromatogramm zeigt allerdings eine sehr große Zahl von Banden, was auf eine sehr große Anzahl an Nebenreaktionen schließen lässt. Berücksichtigt man, dass der Vorteil der Eintopfreaktion vor allem in dem geringeren Arbeitsaufwand liegt, so sollten Nebenreaktionen so weit wie möglich vermieden werden.

3.8 Kupplung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (1) mit Kupfer(0) und 3-Picolin

Die Synthese des 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (4) und damit auch des Quaterylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-alkylimid) (5) verläuft bei beiden Synthesewegen ausgehend vom entsprechenden Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-alkylimid) (6a). Zu dessen Herstellung müssen allerdings zuerst zwei Äquivalente des in vier Schritten zu synthetisierenden symmetrischen Alkylamins einkondensiert werden, um anschließend eine der Imidgruppen wieder zu verseifen. Durch diese zwei Reaktionsschritte gehen somit 50 % des zuvor aufwändig synthetisierten Amins verloren. Es ist daher zu überlegen, ob ausgehend vom Perylenbisanhydrid (1), das im großen Maßstab industriell hergestellt und verhältnismäßig preisgünstig zugänglich ist, ein Produkt erhalten werden kann, das direkt zu Quaterylenbisimid (5) umgesetzt werden kann. Dabei ergeben sich zwei grundlegende Synthesewege: Zum einen die Reaktion des Perylenbisanhydrids (1) allein mit Kupfer-Bronze in 3-Picolin und anschließender Einkondensation des Amins (sequentielle Synthese), zum anderen eine Eintopfreaktion des Perylenbisanhydrids (1) mit Kupfer-Bronze und 3-Picolin in Anwesenheit des entsprechenden Amins. Bei letzterer Reaktion wird die Wahl der Reaktionsparameter von besonderer Bedeutung sein.

3.8.1 Analyse der Reaktionsprodukte

Die Analyse der Reaktionsprodukte stellt eine besondere Herausforderung dar. Dadurch, dass die verschiedenen Ansätze in kleinem Maßstab durchgeführt wurden und in vielen Fällen eine Vielzahl von Produkten in sehr kleinen Mengen entstand, war eine Isolierung der Verbindungen oftmals nicht möglich. Neben

vielen säulenchromatographischen Trennungsschritten mit den üblichen Ausbeuteverlusten, stand bei diesen Ansätzen die Analytik durch Massenspektrometrie und UV/Vis-Spektroskopie im Vordergrund. Durch das Aufheizen der Probe im Massenspektrometer ist es möglich, auch bei Produktgemischen durch die Aufheizkurve die Signale den einzelnen Produkten zuzuordnen. Typische Fragmente, wie die Alkylkette oder Fragmente davon, das Perylengerüst oder das Lösungsmittel können somit im Molekül detektiert werden. Der Molekülpeak gibt schnell Aufschluss, ob eine Kupplung stattgefunden hat.

Nach dem Prinzip der Farbgebung von König (siehe Kapitel 1.4 und 3.1) lassen sich sowohl über den subjektiven Eindruck als auch über die UV/Vis-Spektroskopie Rückschlüsse auf die Substitution des Aromatengerüsts ziehen.

Auf Grund der Struktur der untersuchten Produkte macht eine Analytik durch NMR-Spektrometrie in vielen Fällen wenig Sinn. Die Vielzahl der Atome lässt eine genaue Zuordnung meist nicht zu, und die Berechnung von Verhältnissen (Aromaten / Aliphaten) ist nur bei reinen Produkten möglich.

Ebenso wird die Analytik durch IR-Spektroskopie aufgrund der Struktur der Moleküle wenig brauchbare Rückschlüsse geben. Die Produkte müssen rein vorliegen, da eine Zuordnung im Spektrum sonst nicht möglich ist. Im Einzelfall können aber Hinweise auf das Vorhandensein oder Fehlen bestimmter funktioneller Gruppen gewonnen werden.

3.8.2 Kupplung als sequentielle Reaktion

Bei der Kupplung als sequentielle Reaktion soll zuerst das Perylenbisanhydrid (1) nach dem oben beschriebenen Muster decarboxyliert und nach Möglichkeit dabei gekuppelt werden. Die möglichen Produkte sollen anschließend mit dem symmetrischen, sekundären Amin (*sek*-C₁₃-Amin bzw. *sek*-C₁₉-Amin) umgesetzt

werden, um so Produkte, die noch Anhydridgruppen besitzen, in Lösung zu bekommen.

Die schlechte Löslichkeit von Perylenbisanhydrid (**1**) kann bei dieser Reaktion problematisch sein, da möglicherweise einfach decarboxyliertes oder gekuppeltes Produkt durch die verbesserte Löslichkeit schneller weiterreagiert.

Zur weiteren Untersuchung wären folgende mögliche Produkte von besonderem Interesse (Abbildung 3-37).

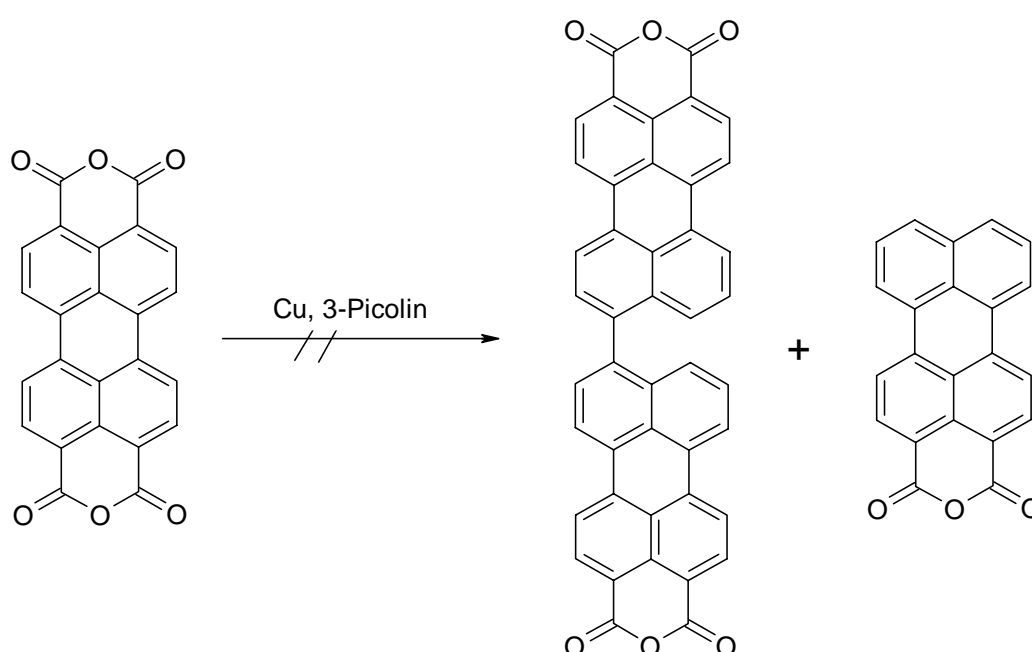


Abbildung 3-37: Sequentielle Reaktion, Kupplung von Perylenbisanhydrid (**1**)

Das 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-anhydrid] könnte durch Einkondensation des entsprechenden Amins direkt in das 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (**4**) überführt, das Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-anhydrid nach Einkondensation des Amins iodiert und anschließend gekuppelt werden.

Nachdem der Voransatz aus Kupfer-Bronze und trockenem 3-Picolin unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt wurde, wird das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**1**) im Ansatz suspendiert und auf 175°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dabei mit Dünnschichtchromatographien verfolgt.

Nach dem Aufarbeiten wird das Rohprodukt mit Chloroform extrahiert, um lösliche und unlösliche Bestandteile voneinander zu trennen. In der Lösung findet sich neben größeren Mengen an Perylen (**13**) auch Spuren eines Perylen-Picolin-Kupplungsproduktes. Kupplungen des aromatischen Kerns nach der Decarboxylierung mit dem Lösungsmittel bzw. Teilen davon werden auch in der Literatur berichtet.^{80,75} Im Massenspektrum sind dabei zwei Verluste an 3-Picolin und des Perylenkernes mit 250 u ($252 - 2 \text{ H}$) zu erkennen. Für eine weitergehende Charakterisierung sind jedoch die Ausbeuten zu gering.

Die unlöslichen Bestandteile wurden anschließend analog zur Vorschrift (Kapitel 5.3.1) in Imidazol mit 1-Hexylheptylamin erhitzt und das Rohprodukt mit Ethanol und 2 M Salzsäure aufgearbeitet. Anschließend säulenchromatographische Trennung mit Chloroform und Chloroform-Ethanol-Mischung an Kieselgel zeigt ein schwierig zu trennendes Gemisch aus verschiedenen Produkten.

Bestätigt werden konnte die Bildung von Perylen--9-perylenyl-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl)-imid. Im Massenspektrum erkennt man den Peak des Molekülions von 753 u, gefolgt vom Verlust der Alkylkette (571 u), dem Verlust der Bisimidgruppe (502 u) und schließlich des Perylengerüsts mit 250 u. Neben den üblichen kleinen Fragmenten der Alkylkette (57 u und 43 u) sind keine weiteren wesentlichen Signale zu erkennen.^{†110}

Die zweite Fraktion zeigt auf der Dünnschichtchromatogramm zwei Banden, eine grün-gelbe, die andere von roter Farbe. Im Massenspektrum erscheint zuerst das Signal bei $m/z = 293$ nach einer Zeit von 0.22 min ($\approx 46^\circ\text{C}$). Kurz darauf kommt das Signal bei $m/z = 658$ bei 0.66 min ($\approx 99^\circ\text{C}$), das neben den Fragmenten $m/z = 573$, 477 und 391 auch das Signal bei 293 wieder enthält. Ausgehend vom Molekularpeak bei $m/z = 658$ erkennt man den Verlust sowohl einer C_6 -Alkylkette ($\text{C}_6\text{H}_{13}^+$) bei $m/z = 573$ und einer kompletten ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}^+$) bei 477. Analog ist der weitere Abbau zu 391 ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$) bzw. 293 ($-\text{C}_{13}\text{H}_{26}$) zu erkennen. Für die erste

† Verbindungen und Fragmente mit Amin- oder Amidgruppe ergeben im Massenspektrum (Elektronenstoßionisation) häufig (zusätzliche) Signale mit +/- 1u.

Verbindung mit der Masse 293 u kann man als Strukturvorschlag ein Perylen-3-monocarbonsäureamid (**9**) (siehe Abbildung 3-42, Seite 82) annehmen. Dies ist auch mit der grün-gelben Farbe der Dünnschichtchromatographie-Bande konform (vgl. Abbildung 3-39).

Da üblicherweise die symmetrische Alkylkette am Imidstickstoff komplett abgespalten und keine zusätzliche Fragmentierung dieser Größenordnung beobachtet wird, ist anzunehmen, dass bei der Verbindung mit der Masse 658 u eine dieser Alkylketten direkt am Perylenkern gebunden ist.

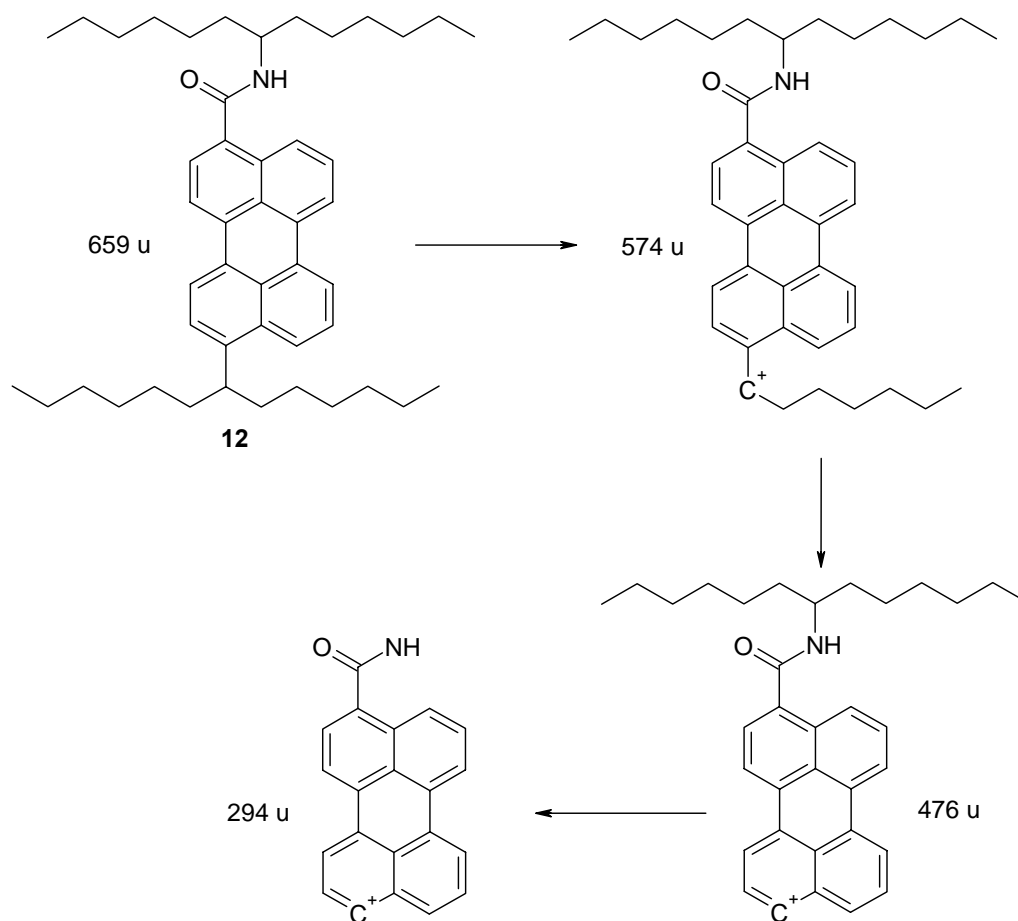
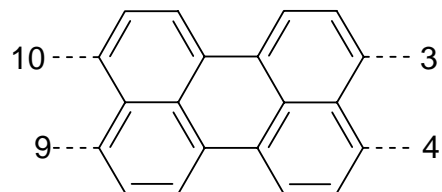


Abbildung 3-38: Fragmentierung von Perylen-3-monocarbonsäure-9-hexyleptyl-3-(1-hexylheptylimid) (**12**)

Der rote Nachlauf der Chromatographie zeigt als Hauptbestandteil das Signal bei $m/z = 884$. Ausgehend davon erkennt man zweimal den Verlust der symmetrischen

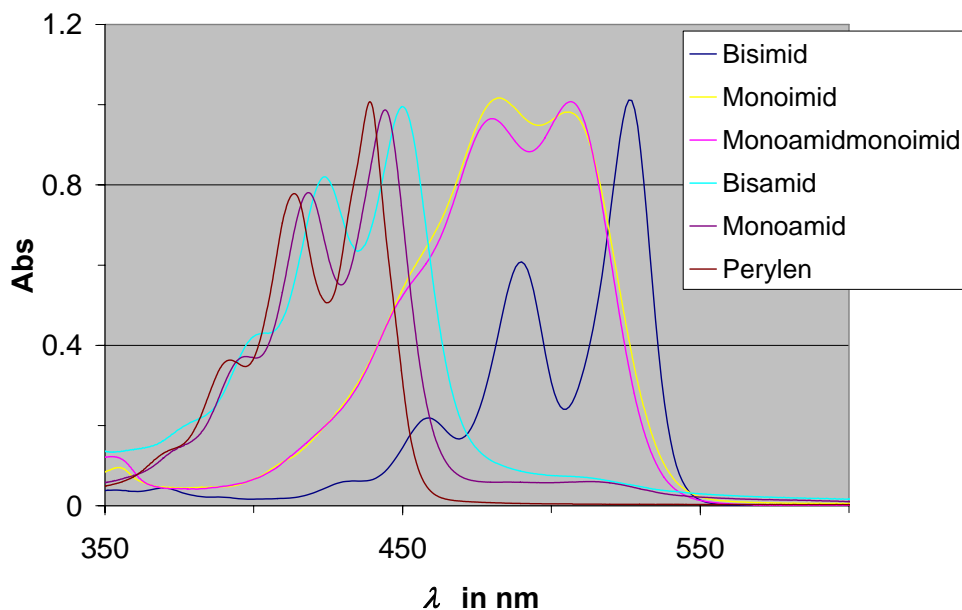
Alkylkette bei $m/z = 703$ und 521 . Zusätzlich ist von allen drei Signalen ein Verlust von $m/z = 41$ zu erkennen. Dies kann ein Hinweis auf C-Methyl-N-Heterocyclen sein^{99,111}. Während des Synthesewegs ist sowohl Imidazol als auch 3-Picolin als Lösungsmittel eingesetzt worden. Reaktionen mit N-Heterocyclen als Base sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden.^{80,112} Es ist sowohl eine Kupplung in Peri-Position als auch eine Reaktion an den Carbonylgruppen oder der so genannten Bay-Region denkbar, wobei der Mechanismus der Decarboxylierung (siehe Kapitel 3.4) eindeutig für die Peri-Position spricht.

Die Signale bei 3.84 und 4.30 ppm im ¹H-NMR-Spektrum können den Amid-Protonen zugeordnet werden; die sehr schlechten Elutionseigenschaften auf Kieselgel sprechen ebenfalls für das Vorhandensein, stark polarer Gruppen. (Vergleiche hierzu: *N*-(1-Hexylheptyl)-*N,N'*-dimethylperylene-3,4,9-tricarbonsäure-9-amid-3,4-imid: R_f (Kieselgel, Dichlormethan) = 0.04)⁷⁵. Betrachtet man dazu die UV/Vis-spektroskopischen Unterschiede zwischen den Perylenimiden und Perylenamiden, so sind die entsprechenden Amide deutlich hypsochrom verschoben.



		Substituent an Position 3,4		
		-imid	-amid	-H
Substituent an Position 9,10	-imid	524, 488, 458	506, 480, 336	506, 484
	-amid		450, 423, 401	444, 418
	-H			438, 412, 390

Tabelle 3-2: Lage der Absorptionsbanden in Abhängigkeit der Substituenten an 3,4 und 9,10. (R = 1-Hexylheptyl, λ in nm)



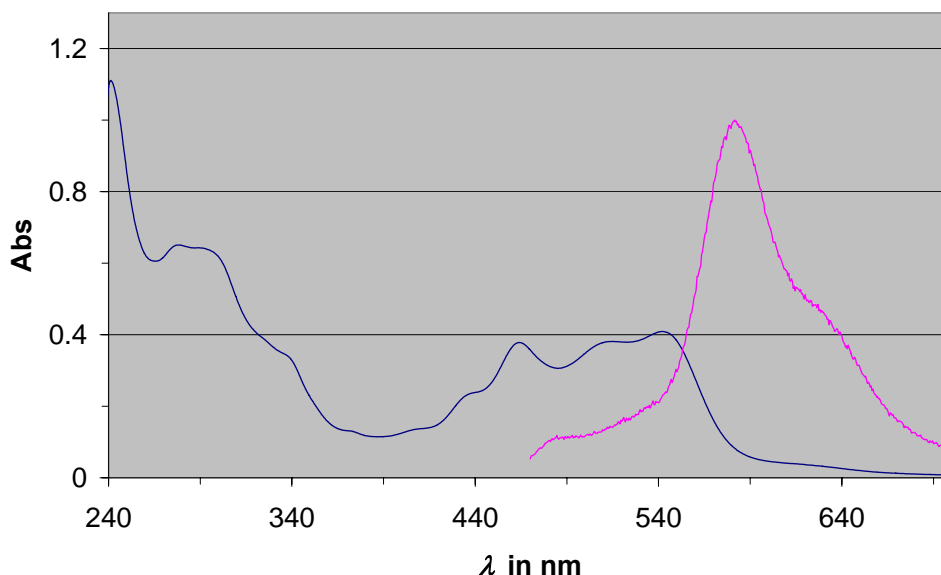
**Abbildung 3-39: UV/Vis-Spektren der verschiedenen Perylenamide und -imide
(R = 1-Hexylheptyl)**

Der Nachlauf der chromatographischen Trennung der Umsetzung mit Imidazol und dem primären Amin mit *sek*-Verzweigung (sog. Schwalbenschwanz) besitzt allerdings, trotz der gefundenen Amidgruppen, Absorptionsbanden bei $\lambda = 540$, 512 (sh), 462, 334, 291 (sh) und 278 nm, was im Vergleich mit dem Perylenbisimid (**2a**) einen bathochromen Shift von 16 nm, zum Perylenbisamid (**11a**) einen Shift von 90 nm ausmacht (Abbildung 3-40). Die Erklärung über das 3-Picolin als Substituent ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich. Zum einen kann das 3-Picolin als auxochrome Gruppe dienen, indem es die Akzeptorwirkung in Peri-Position verstärkt, zum anderen möglicherweise das π -System vergrößern und damit zu einem bathochromen Shift beitragen. Betrachtet man dabei die typischen 3 Banden bei 540, 512 (sh) und 462 (sog. Perylenfinger) als typisches Absorptionsmuster für Perylenbisimide (und -amide), so fällt die zusätzliche, intensive Bande bei $\lambda = 278$ nm auf. Eine Erweiterung des π -Systems in Peri-Position kann somit ausgeschlossen werden, da dann keine eigenständige, kurzwellige Absorption zu beobachten wäre. Eine Bindung über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung muss dabei nicht zwangsläufig zu einer

Verlängerung des konjugierten Systems mit entsprechend großem bathochromen Shift führen, wie man am Beispiel von 9,9'-Bis-[perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (4) erkennt. Die elektronische Entkopplung der Systeme durch den Winkel der Chromophore untereinander, ist ebenso bei der Substitution des 3-Picolins denkbar und wäre bei einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindung allein aus sterischen Gründen zu erwarten.

Als π -elektronenarmer Aromat würde 3-Picolin in der Peri-Position also die Akzeptorwirkung verstärken (bathochromer Shift), in der Bay-Region, im Sinne des inversen Königschen Farbprinzips, zur Schwächung des Donors (hypochromer Shift) beitragen (siehe auch Kapitel 3.1).

Letztendlich konnte die Struktur aufgrund geringer Ausbeuten, schlechter Löslichkeit und schwieriger Aufreinigung nicht zweifelsfrei bestimmt werden, nach den vorliegenden Daten erscheint die Struktur in Abbildung 3-41 plausibel, auch wenn die zweifache Substitution mit 3-Picolin ungewöhnlich erscheint.



**Abbildung 3-40: UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektrum der Fraktion mit $m/z = 884$
($\lambda_{excit.} = 463 \text{ nm}$)**

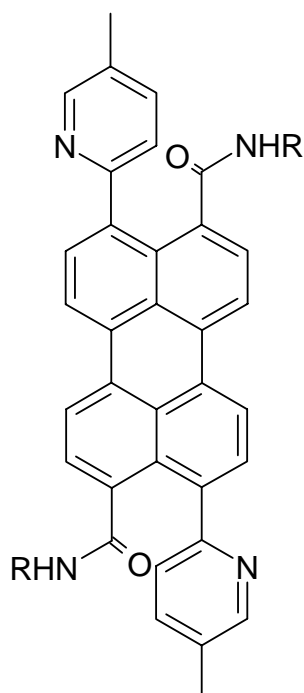


Abbildung 3-41: Strukturvorschlag für Produkt mit $m/z = 884$
(R = 1-Hexylheptyl)

3.8.3 Kupplung als Eintopfreaktion

Alternativ zum sequentiellen Syntheseweg wurde versucht, unter Zugabe von 1-Hexylheptylamin zum Reaktionsgemisch, die gewünschten Verbindungen 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylmid)] (**4a**) oder Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) zu erhalten.

Da bei der Reaktion von Perylenbisanhydrid (**1**) in 3-Picolin und Kupfer ohne Zugabe von Amin das Bisanhydrid nur suspendiert ist und erst die Decarboxylierungsprodukte löslich werden, wird die weitere Decarboxylierung wesentlich schneller verlaufen und schließlich zum Perylen (**13**) führen. Da keine weiteren Substanzen während der Reaktion vorliegen, tritt sicherlich auch die Reaktion mit 3-Picolin gehäuft auf.

Im Gegensatz dazu führt das Einkondensieren desamins zur Löslichkeitssteigerung des Perylensystems und damit zu einer verbesserten

Reaktionsmöglichkeit. Dabei sollte, nach Einkondensieren eines Amins zum Perylenmonoimidmonoanhydrid (**6a**) die Löslichkeit soweit gesteigert werden, dass es zur Decarboxylierung durch das Kupfer und nach Möglichkeit zur Kupplung kommt. Dabei wurden für die Eintopfreaktion ein Äquivalent Perylenbisanhydrid (**1**) und zwei Äquivalente des 1-Hexylheptylamins eingesetzt. Die Menge der Kupfer-Bronze betrug entweder ein Äquivalent oder 10 Äquivalente, die Reaktionszeit jeweils 24 Stunden, wobei während des Reaktionsverlaufs mittels Dünnschichtchromatographie Proben untersucht wurden, um eventuell entstehendes Bis-Perylen (**4a**) zu detektieren. Ein Ansatz mit 10 Äquivalenten Kupfer wurde zudem nach vier Stunden abgebrochen, um Unterschiede in den Produkten und mögliche Folgereaktionen bei längerem Reaktionsverlauf zu erkennen.

Das gewünschte Zielprodukt, 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylmid)] (**4a**) konnte dabei nicht isoliert werden.

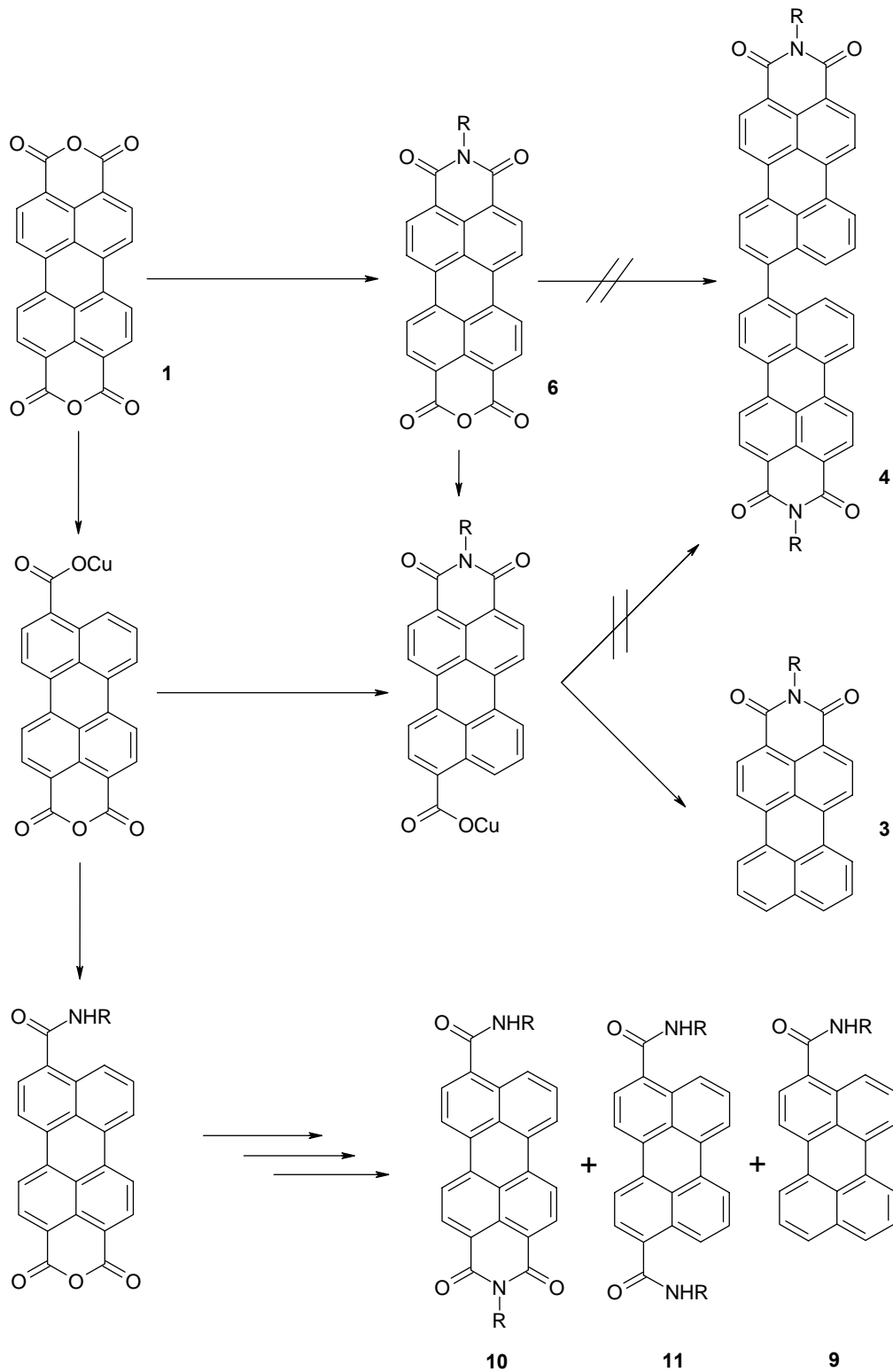


Abbildung 3-42: Reaktionswege in der Eintopfreaktion mit Perylenbisanhydrid (1), Kupfer, 3-Picolin und 1-Hexylheptylamin (R = 1-Hexylheptyl)

Neben der Decarboxylierung zum Perylen (**13**), das in allen Ansätzen als ein Hauptprodukt vorliegt, wurde Perylen-3-monocarbonsäure-3-(1-hexylheptylamid) (**9a**) isoliert. Dies legt nahe, dass die Decarboxylierung auch bei zwei Äquivalenten des 1-Hexylheptylamins und einem Äquivalent der Kupfer-Bronze schneller als das Einkondensieren des Amins in die Anhydridgruppe verläuft.

Daneben entsteht zwar in allen Ansätzen das Perylenmonoimid (**3a**) als Nebenprodukt, eine Kupplung konnte allerdings weder im Dünnschichtchromatogramm noch in der Massenspektrometrie erkannt werden. Ein möglicher Grund könnte sein, dass es durch die Anwesenheit von Protonenquellen zur schnellen Reaktion des Kupferperylens zum entsprechend protonierten Perylen wie Perylenmonoimid (**3a**) kommt. Ebenso sind einige der nicht identifizierten Nebenprodukte, die in Spuren auftreten, auf Reaktionen dieser Art zurückzuführen (vgl. Strukturvorschlag bei der Substitution einer Alkylkette am Perylenkern, Abbildung 3-38 oder Substitution eines 3-Picolins, Abbildung 3-41). So ist im 4-Stunden-Ansatz mit 10 Äquivalenten Kupfer-Bronze eine rote Fraktion zu finden, in der im Massenspektrum die typischen Fragmente von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) mit $m/z = 755 [M^+]$, $573 [M^+ - C_{13}H_{26}]$ und $390 [M^+ - 2 \times C_{13}H_{26}]$ zu beobachten sind. Die Banden im UV/Vis-Spektrum liegen mit $\lambda = 524$ und 489 nm identisch zum Bisimid (**2a**), allerdings ist die Bande bei 489 nm erhöht und verbreitert, was auf eine Verunreinigung der Fraktion oder eine Substitution ohne großen Effekt auf die Absorptionsmaxima schließen lässt. So sind im Massenspektrum der Fraktion auch schwache Signale bei $m/z = 796 [M^+ + 42]$, $615 [M^+ - C_{13}H_{26} + 42]$ und $432 [M^+ - 2 \times C_{13}H_{26} + 42]$ zu finden. Die Aufheizkurve liefert keinen eindeutigen Hinweis auf zwei unterschiedliche Produkte. Eine Verzweigung der aliphatischen Seitenkette ($+ C_3H_9 - 2 H$) wäre demnach sowohl als Verunreinigung als auch als eigenständiges Produkt durch das Massenspektrum (starke Fragmentierung der Alkylkette), UV/Vis-Spektrum (unwesentlicher Einfluss der Alkylkette) als auch durch die Aufheizkurve und den R_f -Wert (Aufgrund der geringen Verzweigung ist

mit einem sehr ähnlichen Wert zu rechnen) erklärbar. Reaktionen des Kupferperylens z.B. mit dem Lösungsmittel⁷⁵ und Substitution an den Alkylresten¹¹² sind bereits berichtet worden.

Weiterhin können in den Ansätzen mit 10 Äquivalenten Kupfer (vier Stunden) und einem Äquivalent Kupfer (24 Stunden) Spuren von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(1-hexylheptyllactam) (**14**) gefunden werden.

Im Nachlauf dieser Ansätze können nach mehrmaligem Reinigen über Chromatographiesäulen drei weitere Produkte erhalten werden.

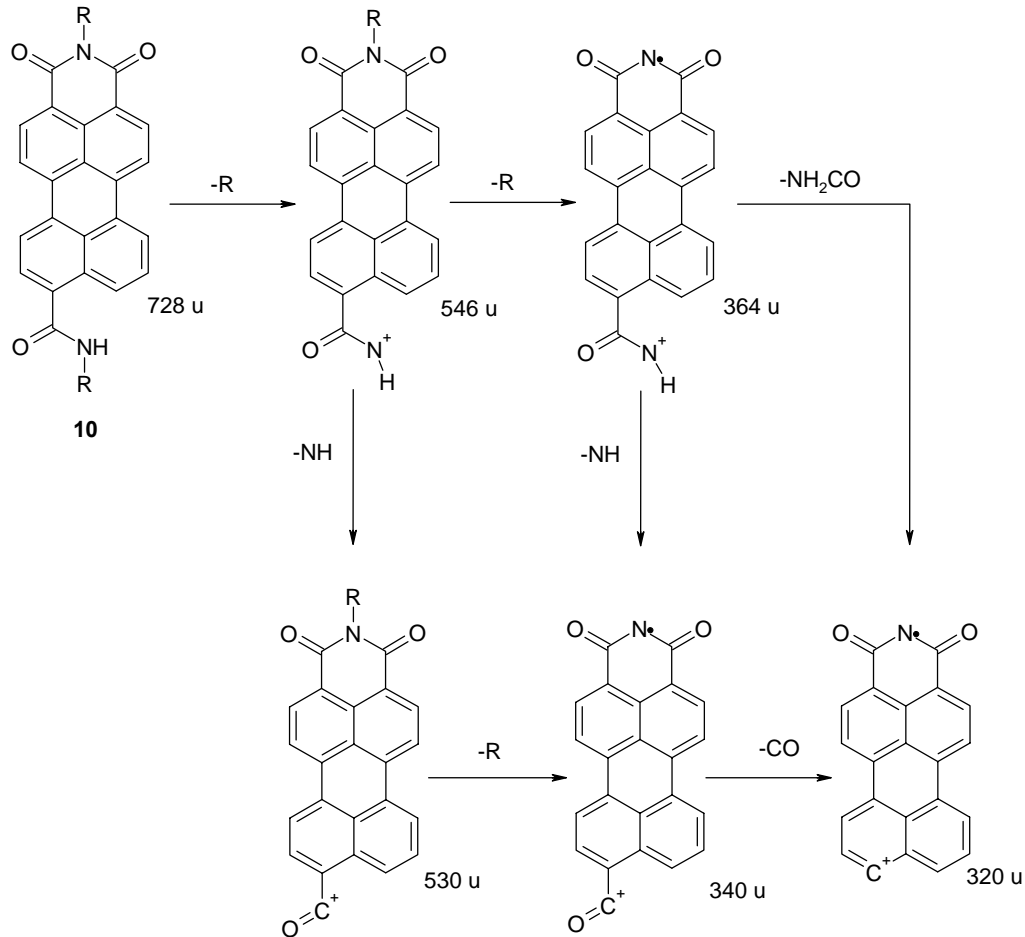


Abbildung 3-43: Fragmentierung von Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-(1-hexylheptylamid) (10)

Als erste Fraktion eluiert das Perylenmonoimidmonoamid (**10a**), das anhand der Fragmentierung erklärt werden kann (Abbildung 3-43). Im UV/Vis-Spektrum sind zwei etwa gleich intensive Absorptionen bei $\lambda = 506$ und 480 nm zu erkennen, die einen hypsochromen Shift von etwa 18 nm der langwelligen Bande in Bezug auf das Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2a**) zeigt. Damit sind die Absorptionen nahezu identisch mit den von *F. Süßmeier* und *H. Langhals* gefundenen Absorptionen für das Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-(*N,N*-dimethylamid)⁷⁵.

Bei der darauf folgenden Fraktion kann man von einem Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylamid)-9,10-(1-hexylheptyllactam) (**15**) (siehe Abbildung 3-44) ausgehen. Die Fragmente des Massenspektrums und die weitere hypsochrome Verschiebung mit $\lambda = 498 \text{ nm (br)}$ im Bezug auf Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-(1-hexylheptylamid) belegen dies, genauso wie das schlechtere Elutionsverhalten (siehe Abbildung 3-44).

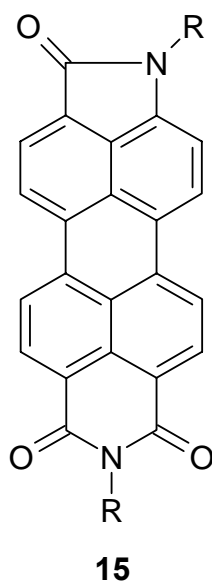


Abbildung 3-44: Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-1-alkylimid-9,10-(1-alkyllactam) (15)

Als letzte Fraktion kann das Perylen-3,9-dicarbonsäure-3,9-bis-(1-hexylheptylamid) bzw. das isomere Perylen-3,10-dicarbonsäure-3,10-bis-(1-hexylheptylamid) (**11a**) isoliert werden. Während der gelbgrüne Farbstoff auf dem Dünnschichtchromatogramm zwei dicht zusammenliegende Banden mit fast identischen R_f -Werten zeigt, gelang die Trennung auf der Chromatographiesäule nicht. Das Massenspektrum zeigt nur das Fragmentierungsmuster des Perylenbisamids (**11a**), so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um ein Gemisch der beiden Isomere handelt. Die Bildung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-bis(1-hexylheptylamid) sollte sowohl aus sterischen Gründen als auch auf Grund des Reaktionsverlaufes unwahrscheinlich sein (siehe Abbildung 3-45).

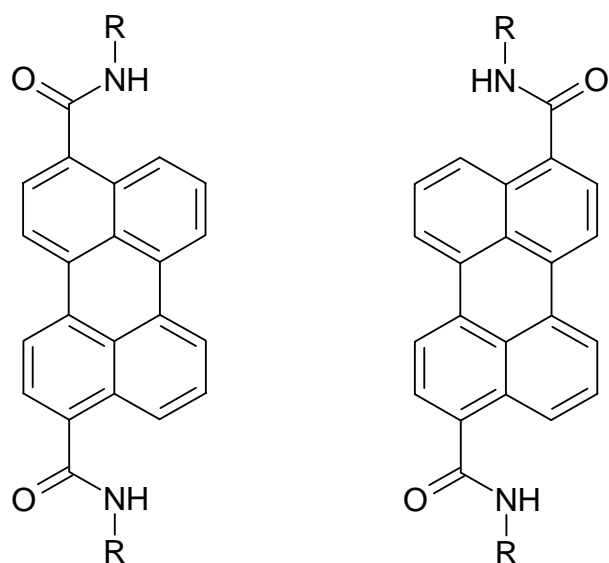


Abbildung 3-45: Perylen-bis(1-*sek*-alkylamid) (11)
(R = 1-Hexylheptyl)

Produkt	10 eq. Cu ; 24 h	10 eq. Cu ; 4 h	1 eq. Cu ; 24 h
Perylen	HP	HP	HP
Perylenmonoimid	NP	NP	NP
Perylenbisimid	-	Spuren ^[a]	-
Perylenmonoamid	HP	HP	HP
Perylenlactamimid	-	NP	NP
Perylenamidimid	-	NP	NP
Perylenlactamamid	-	NP	-
Perylenbisamid	-	NP	-

^[a] oder aliphatisch substituiert; siehe Text

HP = Hauptprodukt, NP = Nebenprodukt

Tabelle 3-3: Produkte der Eintopfreaktionen

3.8.4 Ergebnisse aus den Kupplungsversuchen mit Perylenbisanhydrid

Die Kupplungsversuche mit Perylenbisanhydrid (**1**) in 3-Picolin mit Kupfer-Bronze führten nicht zu dem erhofften Zwischenprodukt auf dem Weg zur Synthese von Quaterrylenbisimid (**5**). Auch das Perylenmonoamid (**3**) wird nur in geringen Ausbeuten erhalten und die Vielzahl an Nebenprodukten und die damit verbundenen Aufreinigungsschritte führen zu keinem deutlichen Arbeitszeitgewinn. Anhand der entstandenen Produkte kann man davon ausgehen, dass die Decarboxylierung der Anhydridgruppe, selbst beim unlöslichen Perylenbisanhydrid (**1**), schneller verläuft als das Einkondensieren des Amins. Auch die Verwendung von zwei Äquivalenten des Alkylamins auf einem

Äquivalent des Kupfers und Perylenbisanhydrids (**1**) führt zu keiner deutlichen Ausbeutesteigerung des Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(alkylimid) (**3**) oder zur Bildung eines Kupplungsproduktes. Das Fehlen eines Kupplungsproduktes kann mit der Vielzahl an Möglichkeiten zur Abreaktion des Kupferperylens, z.B. mit dem Amin, erklärt werden.

Auch die Synthese über die sequentielle Reaktionsführung ergab keinen günstigen Zugang zu den Bisperylenen. Neben unsubstituiertem Perylen als Hauptprodukt und Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(alkylamid) (**3**) konnten in geringen Mengen Produkte mit eher untypischen Substituenten (Alkylgruppen, 3-Picolin, Perylenkern) gefunden werden. Grund dafür ist das Fehlen einer günstigen Protonenquelle zur Weiterreaktion des Kupferperylens, was die Reaktion mit z.B. 3-Picolin begünstigt.

Die Synthese liefert allerdings einen Zugang zu den Perylenamiden, die bisher in der Art nicht bekannt sind.

Perylenamide besitzen im Vergleich zu den Perylenimiden ein deutlich hypsochrom verschobenes Spektrum (Abbildung 3-39 und Tabelle 3-2). Da die Amidgruppe am Perylenkern deutlich weniger elektronenziehend ist, wie dies bei den Imiden der Fall ist, kann hier von einer geringeren Langzeitstabilität ausgegangen werden. Die Perylenamide besitzen allerdings mit der Monoalkylamidgruppe eine gut zugängliche funktionelle Gruppe und sind damit möglicherweise für Marker oder Label-Anwendungen interessant.

Mit dem Perylenmonoamidmonoimid (**10**), das bei der Reaktion in geringen Ausbeuten erhalten wurde, können die Reaktionsfähigkeit der Amide mit der gesteigerten Stabilität der Perylenimide kombiniert werden. Zudem wird durch die zusätzliche Alkylkette die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöht.

3.9 Syntheseversuch von Perylen-Naphthalin-Trichromophoren

Nach erfolgreicher Kupplung zweier Perylenmonoimidmonoanhydrid-Moleküle (**6a**) zu dem entsprechenden Bis-Perylen(**4a**) wurde versucht, durch den Zusatz von Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurebis-anhydrid den Perylen-Naphthalin-Perylen Trichromophor Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-[(4-{perylene-9-yl-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)}napht-3-yl)]-3,4-(1-hexylheptylimid) (**16a**) zu synthetisieren.

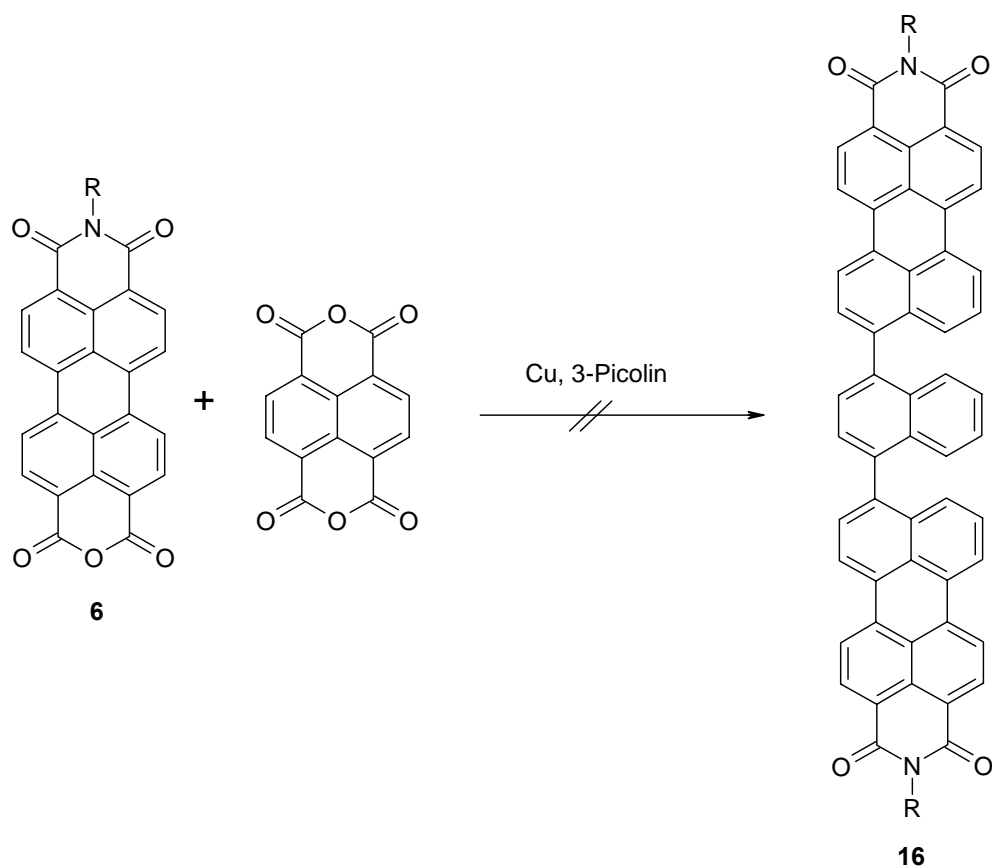


Abbildung 3-46: Syntheseversuch Perylen-Naphtalin-Trichromophor (**16**)

Durch die untereinander drehbaren Chromophore sollte das Molekül in etwa die Löslichkeit des Bis-Perylens (**4**) besitzen, die Absorptionseigenschaften im UV/Vis-Bereich sollten sich ebenfalls nicht wesentlich von dem des Bis-Perylens unterscheiden, mit Ausnahme einer zusätzlichen Absorptionsbande im nahen UV-Bereich durch das zusätzliche Naphthalinsystem. Durch cyclische Aromatisierung analog der Quaterrylenebisimidsynthese (siehe Kapitel 5.5) sollte ein Quaterrylenebisimid mit Absorptionsbanden nahe 900 nm zugänglich sein.

Wegen der schlechten Lösungseigenschaften des Naphthalinbisanhydrids wurden äquimolare Mengen von Naphthalinbisanhydrid und Perylenmonoimidmonoanhydrid (**6a**) eingesetzt. Während der Reaktion wurden über Dünnschichtchromatographie deutliche Mengen an 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**) und Perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) festgestellt. Nach 16 Stunden Reaktionszeit konnten im Massenspektrum keine Kupplungsprodukte des Naphthalins nachgewiesen werden. Eine Erhöhung des Verhältnisses auf vier Äquivalente Naphthalinbisanhydrid führt dabei ebenso wenig zur Bildung eines Trichromophores wie die Absenkung der Kupfermenge.

Möglicherweise sind die Löslichkeitsunterschiede so hoch, dass die in Lösung befindlichen Perylenmoleküle ausschließlich mit sich selbst reagieren oder das gebildete Kupfer-Naphthalin reagiert schnell mit weiteren Naphthalinmolekülen unter Ausbildung von Oligomeren oder Polymeren, die im Massenspektrum mit Elektronenstoßionisation nicht mehr detektiert werden können.

3.10 Synthese von Quaterrylene-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid) (17a)

Um an den Quaterrylenebisimid (5), analog der Perylenebisimide (2), reaktive funktionelle Gruppen oder Linker einzuführen, soll eine der beiden Imidgruppen zum Anhydrid verseift werden. Analog der entsprechenden Perylene muss allerdings mit einer deutlichen Abnahme der Löslichkeit gerechnet werden.

Nach Umsetzung von Quaterrylene-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (5a) mit *tert*-Butanol und Kaliumhydroxid und Kontrolle über Dünnschichtchromatographie wird die Verseifung nach 25 Minuten sauer abgebrochen. Auf der Dünnschichtchromatogramm ist, neben unreaktiertem Edukt, eine türkisfarbene Bande zu erkennen, die am Auftragungspunkt verbleibt. Nicht reagiertes Edukt wird mit Chloroform-Ethanol (50 : 1) von der Kieselgel-Säulenchromatographie eluiert.

Der Versuch, die auf der Chromatographiesäule verbleibende türkisblaue Bande zu eluieren, scheitert, selbst mit polaren Laufmittelmischungen. Die Chromatographiesäule wurde deshalb getrocknet, der entsprechende Bereich des Kieselgels entnommen und zuerst mit 500 mL Chloroform, dann mit 500 mL *N,N*-Dimethylformamid ausgekocht. Dabei löste sich nur ein Teil des Farbstoffs, der schließlich eingengt und gefällt wurde.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit und des hohen Molekulargewichts fällt die Analytik der Produkte schwer, allerdings löst sich in *N,N*-Dimethylformamid genug Substanz, um UV/Vis-Spektren aufzunehmen. Ein Vergleich zu Quaterrylenebisimid (5a), gelöst in *N,N*-Dimethylformamid, zeigt für das mit Chloroform extrahierte Produkt einen hypsochromen Shift von 26 nm, resp. für das mit *N,N*-Dimethylformamid extrahierte einen hypsochromen Shift von 70 nm. Vergleicht man die Verschiebungen der Absorptionsmaxima mit denen der Perylenderivate, so kann man für das Produkt aus der *N,N*-Dimethylformamid-

Fraktion das Quaterryleneimidmonoanhydrid (**17a**) ausschließen. Auch die Verschiebung der Chloroform-Fraktion fällt mit 26 nm deutlich stärker aus als die Verschiebung vom Perylenbisimid (**2a**) zum Perylenmonoimidmonoanhydrid (**6a**).

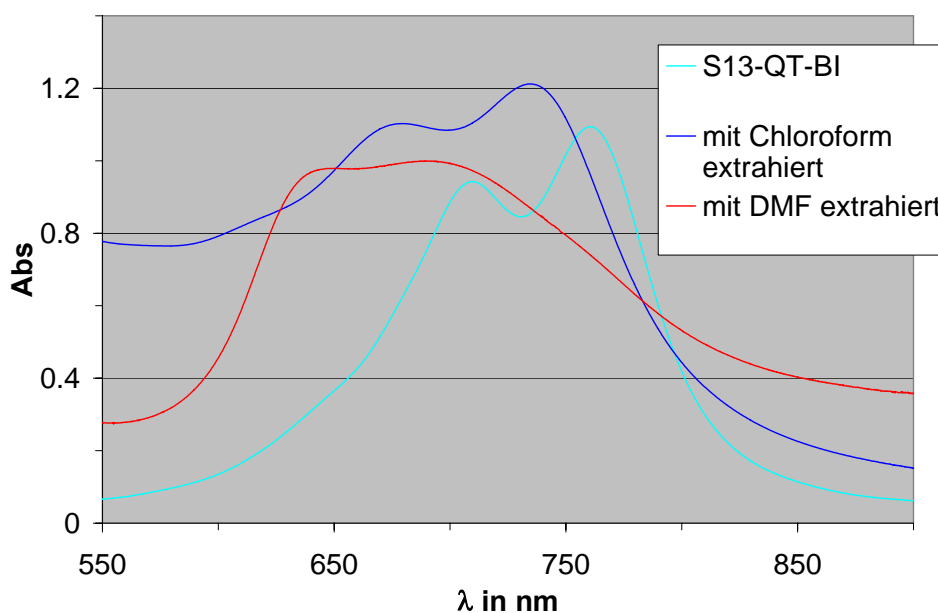


Abbildung 3-47: Extraktion des Kieselgels mit Chloroform und *N,N*-Dimethylformamid. (Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid)

Die sehr schlechte Löslichkeit und das hohe Molekulargewicht machen eine umfassende Analytik allerdings nicht möglich.

Die Massenspektren beider Fraktionen liefern keine eindeutigen Aussagen. Während in der mit *N,N*-Dimethylformamid ausgekochten Fraktion weder mit Elektronenstoßionisation noch mit Elektrospray-Ionisation höhermolekulare Signale detektiert werden können, scheint die in Chloroform gelöste Fraktion in mehrere, höhermolekulare Teile zu fragmentieren. Neben dem Peak bei $m/z = 822 [M^+]$ und $642 [M^+ - C_{13}H_{26}]$ ist ein weiteres Signal bei $m/z = 892 [M^+ + 70]$, was mit der Anlagerung eines *N,N*-Dimethylformamid-Moleküls erklärt werden kann. Zusätzlich sind einige weitere Peaks mit Massenzahlen zwischen $m/z = 600$ und 800 zu finden, die nicht zugeordnet werden können.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die von *P. Blanke* vorgestellte Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (**4**) nachvollzogen und so optimiert werden, dass es zu reproduzierbaren Ausbeuten kommt. Der Einfluss der Temperatur, des Kupfers und der Reaktionsatmosphäre wurden dabei ebenso untersucht wie der Zusatz verschiedener zusätzlicher Reagenzien. Der Ausschluss von Protonenquellen (Feuchtigkeit), die Menge des Solvens und die Sauerstoffatmosphäre stellten sich als die entscheidenden Variablen heraus.

Für das bei der Darstellung von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (**4**) in bedeutenden Mengen entstehende Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (**3**) wurde durch Iodierung und anschließende Nickel-vermittelten Kupplung ein zusätzlicher Weg und damit eine Gesamtausbeutesteigerung der Synthese erreicht.

Es wurde versucht, die Kupplung und die anschließende cyclische Aromatisierung zum Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-alkylimid) (**5**) als Eintopfreaktion durchzuführen. Betrachtet man die Ausbeute von 12.6 % im Vergleich zu 16 % in zwei Syntheseschritten, so kann die Eintopfreaktion durchaus als arbeitssparende Alternative gesehen werden.

Es wurde versucht, einen einfachen Zugang zu 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)] (**4**) ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) über eine Eintopfreaktion mit Kupfer-Bronze und 3-Picolin zu finden. Dies ist nicht gelungen. Durch teilweise Decarboxylierung ergab sich allerdings der Zugang zu bisher unbekanntem Perylenbisamiden (**11**), Perylenmonoamidmonoimiden (**10**) und Perylenmonoamiden (**9**).

Eine Übertragung der Kupferkupplung auf das aliphatische Pivalinsäureanhydrid gelang nicht.

Die Synthese eines Perylen-Naphthalin-Perylen-Trichromophors (**16**) als Eintopfreaktion gelang ebenfalls nicht.

Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:13,14-bis(1-alkylimid) (5) konnte durch Kaliumhydroxid in *tert.*-Butanol einseitig verseift werden. Die schlechte Löslichkeit und die damit verbundene schwierige Charakterisierung und Aufarbeitung schränken die Verwendung als Ausgangssubstanz für NIR-Fluoreszenzfarbstoffe deutlich ein.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytik

NMR (^1H und ^{13}C):

200 MHz: Varian Mercury 200

300 MHz: Bruker ARX 300
Varian Vnmrs 300

400 MHz: Varian Inova 400
Varian VXR 400S
Varian Vnmrs 400

600 MHz: Bruker AMX 600
Varian Vnmrs 600

Die chemischen Verschiebung δ wird in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als externer Standard angegeben. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei 25°C aufgenommen. Die Kopplungskonstante J wird in Hz angegeben. Der jeweiligen Multiplizität der Signale werden die Buchstaben s (= Singulett), d (= Duplett), t (= Triplett), q (= Quartett) und m (= Multiplett) zugeordnet.

Die Auswertung der Spektren erfolgte durch MestReC 4.7.0

IR-Spektren:

Perkin Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spektrometer, Perkin-Elmer FT 1000 und Perkin-Elmer Spectrum BX FT-IR System. Die Angabe der Wellenzahlen erfolgt in $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} im Bereich von $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensitäten der Banden werden durch vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak) und vw (very weak) charakterisiert. Verbreiterte Banden werden mit br. (broad) gekennzeichnet. Als Aufnahme­software wurde PE-Spectrum der Firma Perkin Elmer verwendet.

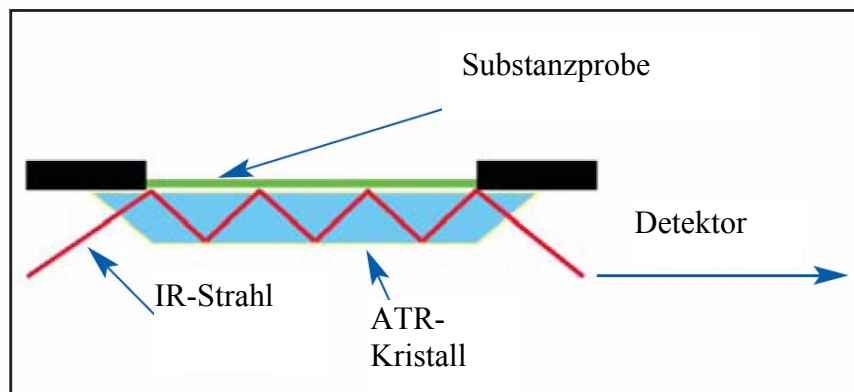


Abbildung 5-1: Funktionsweise einer ATR-Zelle¹¹³

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren direkt in einer Diamant-ATR-Zelle (Attenuated Total Reflectance) gemessen (siehe Abbildung 5-1).

Massenspektren:

Finnigan MAT 90, Finning MAT 95 Q, Thermo Finnigan LTQ FT und JEOL JMS-700. Es werden die Ionisierungsmethode, Massenzahlen m/z sowie die relativen Intensitäten in % angegeben.

EI, CI und FIB Messungen wurden an einem Finnigan MAT 95 durchgeführt (Finnigan MAT, Bremen, Deutschland). Die Auflösung war bei Niederauflösung auf etwa 1000 und bei Hochauflösung auf etwa 5000 eingestellt. Je nach Methode wurden Massenbereiche von 40 bis 3040 u aufgenommen. Elektronenstoß Ionisation (EI) und Chemische Ionisation (CI) wurde bei einer Quelltemperatur

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).

Direktverdampfungs Proben (DEP/EI, DEP/CI) wurden auf einem Platinfaden von 20 bis 1600°C mit einer Rate von 120 Grad/min geheizt,

Direktinsertions Proben (DIP/EI, DIP/CI) in einem Aluminiumtiegel von 20 bis 400°C mit einer Rate von 60 Grad/min.

Particle Beam (PB/EI, PB/CI) wurde mit einem modifizierten Kratos Particle Beam Interface durchgeführt (Kratos, Manchester, Grossbritannien). Die Nebulizertemperatur betrug 30°C und die Solvatationstemperatur 70°C bei 0.6 bar Stickstoff Nebulizergasdruck.

Fast Ion Bombardment (FIB) Proben wurden durch Beschuss mit 20 kV schnellen Cäsium Ionen in 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) oder Glycerin (G) Matrix auf einem Kupfer-Target ionisiert.

Gaschromatographie (GC/EI, GC/CI) wurde an einem Varian 3400 Gaschromatographen (Varian, Darmstadt, Deutschland) mit split-splitlos Injektor und Autosampler A200S durchgeführt. Für die Trennung wurde eine CS Supreme-5 Kapillartrennsäule von 25 m Länge, einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0.25 µm eingesetzt (Chromatographie Service, Langerwehe, Deutschland). Das Trägergas war Helium mit einer Flußrate von etwa 1.5 mL/min. Die Temperatur des Injektors und der direkten Kopplung zum Massenspektrometer betrug 250°C. Der Säulenofen wurde von 50°C (1 min isotherm) bis 300°C (4 min isotherm) mit einer Rate von 25 Grad/min geheizt. Jeweils 0.1-1 µL Probenlösung wurde mit einem Split von etwa 1:10 injiziert.

ESI, NSI und APCI Messungen 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.

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.[†] Nanospray Ionisation (NSI) wurde statisch oder dynamisch an einer Nanospray II Ionenquelle bei 1.5 kV Spraykapillarenspannung und einer Heizerkapillarentemperatur von 100°C durchgeführt (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland).

Atmosphärendruck Chemische Ionisation (APCI) wurde an einer IonMax Ionenquelle mit APCI-Kopf durchgeführt (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland). Der Entladungsstrom betrug 4 µA, die Verdampfertemperatur 400°C, die Heizerkapillarentemperatur 200°C und der Stickstoff Schießgasdruck 40 arb.^{†114}

[†] arb = arbitrary unit, willkürliche gewählte Einheit der Firma Thermo Finnigan MAT

UV/Vis-Spektren:

Bruins Instruments Omega 20 und Varian Cary 5000. Es werden die Wellenlänge (λ) in nm sowie die relative Extinktion (E_{rel}) oder der spezifische, molare Extinktionskoeffizient (ε) in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben.

Die Spektren wurden mit den Programmen Bruins Omegadat-10 V3.34 und Varian Cary WinUV 3.0 aufgezeichnet und ausgewertet.

Fluoreszenzspektren:

Perkin-Elmer FS 3000 und LS50B. Angegeben wird die Wellenlänge λ in nm und die relative Intensität (I_{rel}),.

Zur Auswertung wurden die Programme Perkin Elmer FL WinLab 3.0 und FL-CG805 (Copyright Heinz Langhals, 1994) verwendet.

Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nach einer internen Betriebsanweisung¹¹⁵ von *H. Langhals* bestimmt.

Schmelzpunkte:

Schmelzpunkte wurden mit einem Stuart Scientific SMP 10 bestimmt.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalyse des mikroanalytischen Labors verwendet für die Analyse des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteils ein Elementar Vario EL, zur Bestimmung von Halogenen einen Metrohm Titroprozessor 686.

5.2 Chemikalien und allgemeine Arbeitstechnik

Alle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Merck/VWR, Fluka, Acros, BASF, Grüssing, Sigma, Riedel-de-Haën oder Aldrich bezogen. 1-Hexylheptylamin wurde auch im Rahmen des Polymer-Praktikums hergestellt. Lösungsmittel wurden aus der Hausanlage oder von oben genannten Firmen bezogen.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid) (**2a**) und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-monokaliumsalz wurde vom Arbeitskreis in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid wurde im Rahmen der sog. Hochschullieferung freundlicherweise kostenlos von der Firma BASF AG bereitgestellt.

Wird bei der Versuchsdurchführung Schutzgasatmosphäre vorgeschrieben, so erfolgten die Arbeiten in Schlenktechnik.^{116,117} Als Reaktionsgefäße dienten Ein-, Zwei- oder Dreihalsrundkolben. Als Inertgas wurde Stickstoff aus der Hausleitung mit der Reinheit von 5.0 verwendet, sofern nicht anders angegeben. Die Feinvakuumpumpe RZ 2 (ölgedichtete Drehschieberpumpe, Fa. Vacuubrand) lieferte einen Druck von min. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Behandlungen im Ultraschallbad erfolgten mit einem Bandelin Sonorex Super RK 510 H.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte, falls nicht anders angegeben, mit Säulenchromatographie über Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 ± 0.2 mm, Firma VWR) und Kieselgel Geduran SI 60 (Firma VWR).

5.3 Synthese der verwendeten Vorstufen

5.3.1 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid)

In einem 1000 mL Rundkolben werden 10.4 g (25.6 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisanhydrid (**1**), 12.0 g (60.1 mol) 1-Hexylheptylamin und 50.0 g Imidazol unter Rühren auf 140°C erhitzt. Die entstehende rote Reaktionsschmelze zeigt bei fortschreitender Reaktionszeit eine zunehmende grüne Farbe. Nach zwei Stunden wird das Reaktionsgemisch kurz abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von 400 mL einer Mischung aus 2 M Salzsäure und Eisessig (1:1) abgebrochen. Das Rohprodukt fällt als tiefroter Feststoff aus. Der Kolben wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Farbstoff filtriert und mit reichlich 2 M Salzsäure gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt im Trockenschrank 12 Stunden bei 110°C getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst. Die tiefrote Lösung wird auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und das Produkt mit Chloroform als Laufmittel eluiert. Der Farbstoff erscheint nach einem gelben Vorlauf als intensiv rote Bande. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt, anschließend filtriert und getrocknet.

Man erhält Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2a**) als leuchtend roten Feststoff.

Ausbeute: 10.0 g (52 %)

Schmp.: 157 – 158°C (Lit.: 156°C)⁴⁹

R_f (Kiesegel/ CHCl_3) = 0.54.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 s, 2923 vs, 2855 s, 1921 vw, 1697 vs, 1655 vs, 1593 s, 1578 m, 1506 w, 1482 w, 1457 w, 1433 w, 1404 m, 1333 vs, 1252 m, 1207 w, 1173 m, 1122 w, 1106 w, 959 w, 849 m, 807 m, 744 m, 725 w, 617 cm^{-1} w.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ = 0.82 (t, 2J = 6.9 Hz, 6 H, CH_3), 1.24-1.38 (m, 32 H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2 H, CH_2), 2.25-2.31 (m, 2 H, CH_2), 5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 8.62 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 75 MHz): δ = 14.0 (4 CH_3), 22.6 (4 CH_2), 26.9 (4 CH_2), 29.2 (4 CH_2), 31.8 (4 CH_2), 32.4 (4 CH_2), 54.8 (2 CH-N), 123.0 (8 CH), 126.5 (4 CH), 129.6 (4 CH), 131.2 (2 CH), 131.9 (2 CH), 134.5 ppm (4 C=O).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 423 (0.06), 458 (0.21), 488.5 (0.59), 524.5 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 534, 576 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute: Φ = 100 % (Standard zur Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten)

5.3.2 Synthese von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (6a)

10.0 g (13.3 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (**2a**) werden in 100 mL *tert*-Butanol gelöst und auf 105 – 110°C erhitzt. Dazu gibt man 4.60 g feines Kaliumhydroxidpulver (85 %, 700 mmol). Während der Reaktion färbt sich das Gemisch dunkelrot und wird 12 Minuten bei

110°C gehalten. Die Reaktion wird mit 200 mL einer Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure (1:1) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der tiefrote Niederschlag abgesaugt, mit 2 M Salzsäure gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst und die Lösung auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Mit Chloroform wird ein Vorlauf, nicht umgesetzter Farbstoff und ein violettes Lactam eluiert. Danach wechselt man das Laufmittel auf Chloroform : Ethanol (10 : 1) und eluiert das Produkt. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Man erhält Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) als tiefroten Feststoff.

Ausbeute: 6.90 g (69 %).

Schmp.: >250°C.

$R_f(\text{Kieselgel}/\text{CHCl}_3) = 0.21$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3350 \text{ m}, 3242 \text{ m}, 3047 \text{ w}, 2954 \text{ s}, 2926 \text{ s}, 2856 \text{ s}, 1695 \text{ s}, 1653 \text{ s}, 1617 \text{ m}, 1590 \text{ s}, 1573 \text{ m}, 1510 \text{ s}, 1463 \text{ m}, 1429 \text{ s}, 1398 \text{ m}, 1373 \text{ m}, 1339 \text{ s}, 1311 \text{ m}, 1269 \text{ m}, 1252 \text{ m}, 1178 \text{ m}, 1084 \text{ m}, 1060 \text{ w}, 979 \text{ w}, 809 \text{ m}, 750 \text{ w}, 724 \text{ cm}^{-1} \text{ w}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): $\delta = 0.82$ (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H, CH_3), 1.24-1.38 (m, 32 H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2 H, CH_2), 2.25-2.31 (m, 2 H, CH_2), 5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 8.65 ppm (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS , 75 MHz): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 27.3 (2 CH_2), 27.3 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 32.1 (2 CH_2), 32.7 (2 CH_2), 55.3 (CH–N), 119.4 (2 C), 123.5 (2 CH), 124.3 (6 CH), 126.9 (C), 127.2 (C), 129.9 (C), 131.6 (C), 132.2 (C), 133.9 (2 C), 136.8 (2 OC=O), 160.3 ppm (2 NC=O).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 456 (0.29), 486 (0.65), 525 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 530 (1.00), 573 nm (0.39).

Fluoreszenzquantenausbeute: $\Phi = 100\%$ bez. auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid).

MS (70 eV) : $m/z = 573$ (40) [M^+], 404 (4), 391 (100), 347(9), 319 (8).

5.3.3 Synthese von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-nonyldecylimid) (6b)

1.83 g (1.99 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-nonyldecylimid) (**2b**) werden in 60 mL *tert*-Butanol gelöst und auf 110°C erhitzt. Dazu gibt man 540 g fein gemörstertes Kaliumhydroxid (85 %, 8.18 mmol). Das Gemisch färbt sich dunkelrot und wird 17 Minuten bei 110°C gehalten. Die Reaktion wird mit 400 mL einer Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure (1 : 1) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der tiefrote Niederschlag abgesaugt, mit 2 M Salzsäure gewaschen und im Trockenschrank bei 120°C getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst und die Lösung auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Mit Chloroform wird ein Vorlauf, nicht umgesetzter Farbstoff und ein violettes Lactam eluiert. Danach wechselt man das Laufmittel auf Chloroform : Eisessig (10 : 1) und eluiert das Produkt. Von den gesammelten organischen Phasen wird

das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und mit Eisessig und etwas Wasser ausgefällt.

Man erhält Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-nonyl-decylimid) (**6b**) als tiefroten Feststoff.

Schmp.: >250°C.

Ausbeute: 996 mg (75 %).

R_f (Kieselgel/ CHCl_3 : Eisessig = 10:1) = 0.81.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3097$ w br, 2921 s, 2851 s, 1769 s, 1737 m, 1698 s, 1658 s, 1617 w, 1591 s, 1576 m, 1505 w, 1455 m, 1426 w, 1404 m, 1313 s, , 1266 w, 1247 m, 199 w, 1139 m, 1123 m, 1059 vw, 1012 m, 862 w, 808 m, 776 w, 752 w, 734 cm^{-1} m.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): $\delta = 0.83$ (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, CH_3), 1.15-1.37 (m, 28 H, CH_2), 1.84-1.88 (m, 2 H, CH_2), 2.21-2.26 (m, 2 H, CH_2), 5.15-5.20 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 8.60-8.73 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 150 MHz): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.5, 31.8, 32.3, 54.9, 119.0, 123.1, 123.9, 126.5, 126.8, 129.5, 131.9, 133.5, 133.6, 136.4, 159.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 456 (0.29), 486 (0.65), 525 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 530 (1.00), 573 \text{ nm} (0.39)$.

MS (70 eV) : $m/z = 657 [M^+]$, $628 [M^+ - C_2H_5]$, $530 [M^+ - C_9H_{19}]$, $418 [M^+ - C_9H_{19} - C_8H_{17}]$, $404 [M^+ - 2 \cdot C_9H_{19}]$, $391 [M^+ - C_{19}H_{39}]$, $347 [M^+ - C_{19}H_{39} - NCO]$, $319 [M^+ - C_{19}H_{39} - NCO_2]$, 274, 69, 43 $[CO_2]$.

5.3.4 Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (3a)

1.00 g (1.75 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) wird mit 0.650 g (10.3 mmol) Kupfer-Bronze in 50 mL 3-Picolin unter Stickstoffatmosphäre 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der tiefrote Niederschlag abgesaugt, mit 2 M Salzsäure gewaschen und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) fällt auch als Nebenprodukt der direkten Kupplung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) mit Kupfer(0) und 3-Picolin an (siehe unten).

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst, die Lösung auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und mit reinem Chloroform als Laufmittel eluiert. Das Produkt erscheint als orangefarbene Bande. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Man erhält Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) als orangefarbenen Feststoff

Ausbeute: 0.620 g (70 %).

Schmp.: 167°C.

$R_f(\text{Kieselgel}/\text{CHCl}_3) = 0.85$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3319$ w, 3069 w, 2954 s, 2924 vs, 2854 s, 1769 s, 1732 m, 1697 vs, 1657 vs, 1592 vs, 1577 m, 1538 m, 1506 w, 1455 w, 1404 m, 1352 m, 1314 s, 1266 m, 1246 m, 1200 w, 1175 w, 1140 w, 1123 m, 1014 w, 852 w, 807 w, 750 w, 735 m, 654 cm^{-1} w.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): $\delta = 0.82$ (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3), 1.24-1.38 (m, 32 H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 2 H, CH_2), 2.25-2.31 (m, 2 H, CH_2), 5.21 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.56 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 7.82 (d, $^3J = 8$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 8.29 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 8.32 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 8.50 ppm (d, br, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 75 MHz): $\delta = 13.0$, 21.6, 26.0, 28.3, 30.8, 31.4, 53.4, 64.2, 118.8, 122.3, 126.0, 126.6, 127.5, 129.6, 139.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 484$ (1.0), 506 nm (0.96).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 540$ (1.0), 568 nm (0.97).

5.3.5 Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid) (**3b**)

Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid) (**3b**) wird bei der Kupplung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)-9,10-monoanhydrid (**6b**) zu 9,9'-Bis-[perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (**4b**) als Nebenprodukt gebildet. (siehe Kapitel 5.4.2). Bei der Aufreinigung über eine Chromatographiesäule (Kieselgel, Chloroform) eluiert Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid) (**3b**) als erste, orangefarbene Bande.

Schmp.: 144 °C.

$R_f(\text{Kieselgel}/\text{CHCl}_3) = 0.76.$

$R_f(\text{Kieselgel}/\text{CHCl}_3 : \text{Isohexan} = 10:1) = 0.66.$

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3052$ w, 2920 vs, 2850 s, 1691 s, 1658 s, 1649 s, 1590 s, 1571 m, 1501 w, 1465 m, 1411 w, 1396 w, 1375 w, 1352 s, 1292 m, 1246 m, 1214 w, 1178 w, 1104 m, 918 w, 887 w, 865 w, 840 w, 812 m, 755 m, 725 w, 667 cm^{-1} w.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 400 MHz): $\delta = 0.83$ (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, CH_3), 1.20-1.40 (m, 28 H, CH_2), 1.82-1.91 (m, 2 H, CH_2), 2.20-2.30 (m, 2 H, CH_2), 5.14-5.24 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.57 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 7.84 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 8.31 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 8.34 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H, CH_{arom}), 8.51 ppm (m, 2 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 100 MHz): $\delta = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 29.5, 29.6, 31.9, 32.4, 120.1, 123.5, 126.6, 126.9, 127.9, 129.2, 129.9, 130.7, 131.1, 131.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 485 (1.0), 507 \text{ nm} (0.98).$

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 538 (1.0), 578 \text{ nm} (0.85).$

Fluoreszenzquantenausbeute: $\Phi = 100\%$ ($E = 0.0279 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc.}} = 472 \text{ nm}$, in Chloroform) bez. auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid).

5.4 Synthese der 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimide)] (4)

5.4.1 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin

Unter Wasserausschluss werden 1.59 g (25.1 mmol) Kupfer-Bronze in 10 mL über Kaliumhydroxid getrocknetem 3-Picolin 24 Stunden unter Rühren bei 80°C erhitzt. Zu der braunen Lösung werden 1.40 g (2.13 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) gegeben und bei 175°C unter Rühren 24 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 mL Chloroform zugegeben und mit 40 mL 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Extrakte wird im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst. Die tiefrote Lösung wird auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und das Produkt mit reinem Chloroform als Laufmittel eluiert. Der Farbstoff erscheint nach einem orangefarbenen, fluoreszierenden Vorlauf von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) als intensiv rote Bande. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Man erhält 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**) als roten Feststoff (Charakterisierung siehe Kapitel 5.4.5).

Ausbeute: 247 mg (23 %).

5.4.2 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (**4b**) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin

In einem 10 mL Zweihalsrundkolben werden unter Wasserausschluss 530 mg (8.34 mmol) Kupfer-Bronze in 3.0 mL über Kaliumhydroxid getrocknetem 3-Picolin 24 Stunden unter Rühren bei 80°C erhitzt. Zu der braunen Lösung werden 565 mg (0,860 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-nonyldecylimid) (**6b**) gegeben und bei 175°C unter Rühren 24 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 mL Chloroform zugegeben und im Faltenfilter das Chloroform abfiltriert. Nicht gelöster Feststoff wird in einem Extraktor mit Chloroform extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 150 mL 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Extrakte wird im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst. Die tiefrote Lösung wird auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und das Produkt mit Chloroform als Laufmittel eluiert. Der Farbstoff erscheint nach einem orangefarbenen, fluoreszierenden Vorlauf von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid) (**3b**) als intensiv rote Bande. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Man erhält 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (**4b**) als roten Feststoff

Ausbeute: 117 mg (11.7 %).

Schmp.: 243 – 245°C.

R_f (Kieselgel, Chloroform : Isohexan = 10:1) = 0.46.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435$ s br, 2924 s, 2853 m, 1693 s, 1652 s, 1592 s, 1572 s, 1502 w, 1465 w, 1408 w, 1351 s, 1291 w, 1244 w, 1170 w, 1110 w, 1044 w, 844 w, 812 m, 755 w, 719 w, 574 cm^{-1} w.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): $\delta = 0.77$ (t, 12H, CH_3), 1.14 (m, 56H, CH_2), 1.47 (s, 2H), 2.20 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.14 (m, 2H, NH), 7.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, CH_{arom}), 7.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, CH_{arom}), 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, CH_{arom}), 8.39 (m, 4H, CH_{arom}), 8.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, CH_{arom}), 8.52 ppm (m, 6H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 100 MHz): $\delta = 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 32.0, 32.6, 54.7, 120.5, 120.7, 123.3, 123.9, 126.8, 127.5, 128.5, 129.3, 129.8, 130.2, 131.4, 132.2, 133.9, 136.9, 140.5, 164.3, 165.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} (\epsilon) = 526 (88.260), 500$ nm
(61.010 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sh.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} = 591.4$ nm

Fluoreszenzquantenausbeute: $\Phi = 100\%$ ($E = 0.0145 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{exc.}} = 490$ nm, in Chloroform) bez. auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid).

MS (70 eV) : m/z (%) = 1172 (16) [M^+], 1155 (8), 907 (25) [$M^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{39}$], 889 (7), 640 (100) [$M^+ - 2 \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{39}$], 568 (7), 321 [$M^+ - 2 \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{39}$] / 2 (18), 69 (7), 55 (8).

$C_{82}H_{96}N_2O_4$ (1173.7):

Ber.	C	83.92	,	H	8.24	,	N	2.39;
Gef.	C	82.98	,	H	8.03	,	N	2.16.

5.4.3 Synthese von Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (8a)

In einen 10 mL Zweihalskolben werden 252 mg (0.501 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**), 50.0 mg Iod (0.197 mmol) und 45.0 mg Orthoperiodsäure (0.200 mmol) in 0.06 mL Schwefelsäure (30 %), 0.35 mL Eisessig und 0.20 mL Chloroform gelöst und 48 Stunden bei 80°C erhitzt. Nach 10 Minuten bilden sich im Reaktionsgefäß violette Dämpfe, die Lösung ist tiefrot. Während der Reaktion wird nach Bedarf 1 bis 2 mL Chloroform nachgegeben. Nach 48 Stunden werden zur Vervollständigung der Reaktion erneut die selben Mengen an Iod, Orthoperiodsäure, Schwefelsäure (30 %) und Eisessig zugegeben und weitere 24 Stunden bei 80 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird auf eine wässrige, gesättigte Natriumbisulfitlösung gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Extrakte wird im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst. Die tiefrote Lösung wird auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und das Produkt mit reinem Chloroform als Laufmittel eluiert. Das Produkt erscheint nach einem orangefarbenen Vorlauf als orangefarbene, breite Bande. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Man erhält Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**) als orangefarbenen Feststoff

Ausbeute: 0.180 g (56 %).

R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.79.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 m br., 2954 m, 2923 s, 2854 m, 1693 s, 1652 vs, 1614 vw, 1591 s, 1578 m, 1559 w, 1495 w, 1456 w, 1408 w, 1391 w, 1373 w, 1353 vs, 1294 w, 1246 m, 1204 w, 1173 w, 1136 vw, 1105 w, 1048 vw, 925 vw, 858 vw, 838 w, 813 m, 804 m, 750 m, 724 w, 680 w, 664 vw, 618 vw, 583 vw, 496 cm^{-1} vw.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 400 MHz): δ = 0.83 (t, 3J = 7.0 Hz, 6 H, CH_3), 1.22 – 1.35 (m, 16 H, CH_2), 1.86 (m, 2 H, CH_2), 2.24 (m, 2 H, CH_2), 5.19 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 7.69 (t, 3J = 7.9 Hz, 1 H, CH), 7.87 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, CH), 8.18 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H, CH), 8.27 (d, 3J = 8.4 Hz, 1 H, CH), 8.33 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, CH), 8.43 – 8.38 (m, 2 H), 8.56 ppm (m, 2 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 100 MHz): δ = 14.0 (4 CH_3), 22.6 (4 CH_2), 26.9 (4 CH_2), 29.2 (4 CH_2), 31.8 (4 CH_2), 32.4 (4 CH_2), 54.8 (2 CH–N), 102.9 (CI), 120.3, 120.7, 123.7, 124.0, 126.1, 128.2, 128.4, 129.5, 129.6, 129.8 (9 CH), 131.0, 131.8, 134.9, 135.1, 135.8, 138.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 356 (0.12), 486 (0.94), 510 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 539 nm (1.0), 578 nm (0.61).

Fluoreszenzquantenausbeute: Φ = 97 % (E = 0.0256 cm^{-1} , $\lambda_{\text{exc.}}$ = 472 nm, in Chloroform) bez. auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid).

MS (70 eV) : m/z = 632 (4), 631 (21) [M^+], 630 (49), 612 (11) [M^+ - CH₃], 505 (2) [M^+ - I], 504 (5), 449 (9), 448 (45) [M^+ - C₁₃H₂₆], 447 (100), 322 (8) [M^+ - C₁₃H₂₆ - I], 321 (25), 320 (8).

C₃₅H₃₆INO₂ (629,6):

Ber.	C	66.77	,	H	5.76	,	N	2.22;
Gef.	C	68.04	,	H	6.12	,	N	2.14.

5.4.4 Synthese von Bis(triphenylphosphin)dichlornickel

Zu 0.476 g (2.00 mmol) Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat, suspendiert in 0.4 mL Wasser und 10 mL Eisessig, werden 1.10 g (4.00 mmol) Triphenylphosphin in 5 mL Eisessig gegeben. Es bildet sich ein dunkelgrüner, kristalliner Niederschlag, der noch 24 Stunden über der Mutterlösung belassen wird. Es wird abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und die dunkelgrünen Kristalle im Feinvakuum getrocknet.

Man erhält Bis(triphenylphosphin)dichlornickel als dunkelgrüne Kristalle.

Ausbeute: 1.71 g (86 %).

Schmp.: 247 – 250°C (unter Zersetzung).

5.4.5 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch Kupplung mit Bis(triphenylphosphin)dichlornickel

In einen 10 mL Zweihalskolben werden 64 mg (0.10 mmol) Bis(triphenylphosphin)dichlornickel, 70 mg (0.27 mmol) Triphenylphosphin, 60 mg (0.92 mmol), durch Waschen mit Aceton frisch aktivierter Zinkstaub,¹⁰³ 62 mg

(2.25 mmol) vom Paraffin befreites Natriumhydrid (85 %, stabilisiert mit Paraffin) und 180 mg (0.291 mmol) Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4-(1-hexylheptylimid) (**8a**) vorgelegt, das Reaktionsgefäß evakuiert und mehrmals mit Stickstoff geflutet. Anschließend wird 2.5 mL trockenes Toluol (über Molekularsieb, 4 Å) im Stickstoffgegenstrom zugegeben und 6 Stunden auf 85°C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird auf 20 mL 2 M Salzsäure gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Extrakte wird im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst. Die rote Lösung wird auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und das Produkt mit reinem Chloroform als Laufmittel eluiert. Das Produkt erscheint nach einem orangenem Vorlauf als mangentafarbene Bande. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. das Produkt in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Man erhält 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**) als roten Feststoff.

Ausbeute: 217 mg (74 %).

Schmp.: >250°C.

R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.84.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052 w, 2923 vs, 2854 s, 1689 vs, 1649 vs, 1590 s, 1571 s, 1504 w, 1454 m, 1408 m, 1392 w, 1373 w, 1348 vs, 1291 m, 1243 s, 1208 w, 1190 w, 1172 m, 1106 m, 1047 w, 843 m, 810 s, 752 m, 723 cm^{-1} w.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ = 0.82 (t, 3J = 6.9 Hz, 12 H, CH_3), 1.24-1.38 (m, 32 H, CH_2), 1.85-1.91 (m, 4 H, CH_2), 2.25-2.31 (m, 4 H, CH_2), 5.21 (m, 2 H,

α -CH), 7.41 (dd, 2H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 7.3$ Hz), 7.56 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.72 (d, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz), 8.44 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.46 (d, 2H, $^3J = 6.8$ Hz), 8.50 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz), 8.59 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz), 8.60 ppm (m, br, 4H).

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS , 100 MHz): $\delta = 14.0$ (4 CH_3), 22.6 (4 CH_2), 26.9 (4 CH_2), 29.2 (4 CH_2), 31.8 (4 CH_2), 32.4 (4 CH_2), 54.5 (2 CH-N), 120.4, 120.5, 121.3, 122.0, 123.1, 123.8, 126.7, 127.4, 128.3, 129.18, 129.6, 129.7, 130.0, 131.2, 132.0, 133.7, 136.6, 136.8, 140.4, 164.1 (2 CO), 165.2 ppm (2 CO).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 526$ (94500), 500 (65100 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sh.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 592, 617$ nm sh.

Fluoreszenzquantenausbeute: $\Phi = 100\%$ ($E = 0.0352$ cm^{-1} , $\lambda_{\text{exc.}} = 490$ nm, in Chloroform) bez. auf Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid).

MS (70 eV): $m/z = 1005$ (6) [M^+], 1004 (10), 823 (4) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 641 (10) [$M^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 321 (16) [$M^+ - [M^+ - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{NO}_2]$], 97 (11), 83 (10), 71 (11), 69 (13), 44 (100) (CO_2).

5.4.6 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin unter Zugabe von Palladiumacetat

In einem 10 mL Zweihalskolben werden unter Feuchtigkeitsausschluss 160 mg (2.53 mmol) Kupferbronze und einer Spur Palladiumacetat in 1 mL trockenem 3-Picolin 24 Stunden bei 80 °C erhitzt. Anschließend werden 102 mg (0.155 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-nonyldecylimid) (**6a**) zugegeben und 10 Stunden auf 175°C erhitzt. Die Auswertung über Dünnschichtchromatographie zeigt eine gute, wenn auch nicht außergewöhnliche Ausbeute an 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (**4b**) neben einer schwächeren Bande des Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid) (**3b**).

Ausbeute ca. 11 %[†].

5.4.7 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin unter Zugabe von Wasser

In einem 10 mL Zweihalskolben werden 8 mg (0.13 mmol) Kupferpulver und 8 mg (0.014 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-

[†] Ausbeute abgeschätzt durch DC-Vergleich mit ähnlichem Ansatz. Digitalisierung mit Un-Scan-it Gel Software V6.1, Silk Scientific Corporation 2005.

(1-hexylheptylimid) (**6a**) in wenig 3-Picolin bei 160°C unter Zugabe von 3 Tropfen Wasser erhitzt. Am Rückflusskühler entsteht Kondensationsnebel.

Nach 16 Stunden wird im Dünnschichtchromatogramm im Vergleich zum selben Ansatz ohne Wasser nur geringe Mengen an Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) und kein 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**4a**) gefunden.

5.4.8 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a**) ausgehend von Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**7a**) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) unter Zugabe von Bleitetraacetat**

In einem 10 mL Zweihalskolben werden 10 mg (0.018 mmol) Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**7a**) und 10.5 mg (85 proz., 0.020 mmol) Bleitetraacetat in wenig *N,N*-Dimethylformamid gelöst und bei 0°C gerührt. Die Temperatur wird sukzessive bis auf 155°C (reflux) erhöht. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt weder die Bildung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) noch von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**4a**).

5.4.9 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-monokaliumsalz durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) unter Zugabe von Bleitetraacetat

In einem 10 mL Zweihalskolben werden 11 mg (0.018 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-monokaliumsalz und 10.5 mg (85 proz., 0.020 mmol) Bleitetraacetat in wenig *N,N*-Dimethylformamid bei Raumtemperatur gerührt und sukzessive auf 155°C (reflux) erhöht. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt weder die Bildung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) noch von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**).

5.4.10 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch direkte Kupplung mit Kupfer(0) und 3-Picolin unter Zugabe von Ascorbinsäure

In einem 10 mL Zweihalskolben werden 2.5 mg (0.035 mmol) Kupferpulver und 20 mg (0.035 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) in wenig 3-Picolin bei 165°C unter Zugabe von einer Spatelspitze Ascorbinsäure gerührt. In der Dünnschichtchromatographie können nur Spuren von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) und 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**) gefunden werden.

5.4.11 Synthese von 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (4a) durch direkte Kupplung mit SCAT⁸⁷ und 3-Picolin

Die Darstellung des „supported catalyst“ (SCAT) aus Kupfersulfat und Aluminiumoxid wurde nach *T. Sakamoto, H. Yonehara* und *C. Pac*⁸⁷ durchgeführt.

Zu einer 80°C heißen Suspension aus 63.5 mg SCAT (0.035 mmol Kupfersulfat) in wenig 3-Picolin werden 20 mg (0.035 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**6a**) gegeben und bei 160°C refluxiert. Reaktionskontrolle durch Dünnschichtchromatographie zeigt lediglich die Bildung von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**).

5.5 Synthese der Quaterrylene-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-alkylimide) (5)

5.5.1 Synthese von Quaterrylene-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis-(1-hexylheptylimid) (5a) durch cyclisierende Aromatisierung des 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexyl-heptylimid)] (4a)

46 mg (41 mmol) Kalium-*tert*-butylat, 120 μ L 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]non-5-en (DBN) (0.93 mmol) werden mit 3 mL Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) unter Luftausschluß (Stickstoffatmosphäre) auf 110°C erhitzt. Anschließend werden 106 mg (0.105 mmol) 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**) zugegeben und 3 Stunden bei 110°C gerührt. Es tritt eine deutliche Dunkelfärbung ein. Nach dem Abkühlen wird mit Methanol gefällt und abfiltriert. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst. Die türkisfarbene Lösung wird auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und das Produkt mit Chloroform-Ethanolmischung (100 : 1) als Laufmittel eluiert. Das Produkt erscheint nach einem magentafarbenen Vorlauf als türkisfarbene Bande. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei fällt das Produkt mit einem kupferfarbenen Metallglanz im Kolben aus. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol ausgefällt.

Rohausbeute nach Fällung: 75 mg (71 %).

Ausbeute: 48 mg (46 %) nach Chromatographie.

Schmp.: > 250°C.

R_f (Kieselgel/Chloroform : Ethanol = 100 : 1) = 0.59.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 s, 2852 s, 1688 s, 1649 s, 1574 s, 1455 m, 1405 m, 1345 s, 1049 s, 802 cm^{-1} m.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 600 MHz): δ = 0.81 (t, 3J = 6,6 Hz, 12 H, CH_3), 1.19-1.46 (m, 48H, CH_2), 1.88-1.95 (m, 4H, CH-CH_2), 2.20-2.37 (m, 4H, CH-CH_2), 5.11-5.16 (m, 2H, N-CH), 7.75-8.10 (m, 12H, CH_{arom}), 8.22-8.36 ppm (m, 4H, CH_{arom}).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 761 (152000), 694 sh (65000),
628 sh (19200), 377 nm (12000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 805 (1.0), 763 nm sh (0.27).

5.5.2 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-bis-(1-nonyldecylimid) (5b) durch cyclisierende Aromatisierung des 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b)

45 mg (40 μmol) Kalium-*tert*-butylat und 120 μL 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]non-5-en (DBN) (0.93 mmol) werden mit 3 mL Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) unter Luftausschluß (Stickstoffatmosphäre) auf 110°C erhitzt. Anschließend werden 100 mg (0.085 mmol) 9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-nonyldecylimid)] (4b) zugegeben und 3 Stunden bei 110°C gerührt. Es tritt eine deutliche Dunkelfärbung ein. Nach dem Abkühlen wird mit Eisessig gefällt und abfiltriert. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Dichlormethan gelöst. Die türkisfarbene Lösung wird auf eine mit Kieselgel

gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und das Produkt mit Dichlormethan als Laufmittel eluiert. Das Produkt erscheint nach einem magentafarbenen Vorlauf als türkisfarbene Bande. Von den gesammelten organischen Phasen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Eisessig ausgefällt und filtriert.

Ausbeute 28 mg (28 %).

Schmp.: >250 °C.

R_f (Kieselgel/ CH_2Cl_2) = 0.22.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 m br., 2923 vs, 2852 s, 1692 vs, 1651 s 1596 m, 1576 vs, 1502 vw, 1465 w, 1405 m, 1350 vs, 1287 m, 1251 w, 1220 w, 1171 vw, 1112 vw, 1047 w, 838 w, 808 m, 788 w, 750 m, 699 w, 671 vw, 611 vw, 431 w, 404 cm^{-1} w.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ = 0.77 (t, 3J = 6,6 Hz, 12 H, CH_3), 1.1-1.53 (m, 56H, CH_2), 1.82-1.92 (m, 4H, CH-CH_2), 2.18-2.28 (m, 4H, CH-CH_2), 5.15 (m, 2H, N-CH), 8.13-8.23 (m, 8H, CH_{arom}), 8.37-8.46 ppm (m, 4H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 100 MHz): δ = 13.1, 21.7, 26.3, 28.4, 28.7, 28.7, 30.9, 31.5, 53.7, 75.8, 76.0, 76.2, 119.1, 119.9, 121.2, 122.4, 124.6, 126.6, 127.1, 127.9, 128.7, 129.4, 130.0, 134.1, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 760 (78400), 694 sh (33600), 628 sh (10100), 377 nm ($6400\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 806 (1.0), 763 nm sh (0.29).

MS (70 eV): $m/z = 1170$ (42) [M^+], 905 (15) [$M^+ - C_{19}H_{39} + H^+$], 887 (2), 638 (63) [$M^+ - 2 \cdot C_{19}H_{39} + 2 \cdot H^+$], 593 (5), 320 (15), 266 (28) [$C_{19}H_{39}$], 111 (48), 83 (100), 69 (88), 57 (82) [$C_4H_9^+$], 43 (64) [$C_3H_7^+$], 41 (75), 40 (63).

5.5.3 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (5a) als Eintopfreaktion ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (6a)

In einen 10 mL Kolben werden 161 mg (2.53 mmol) Kupfer-Bronze in 1 mL trockenem 3-Picolin suspendiert und 24 Stunden auf 80°C unter Wasserausschluss erhitzt. Danach werden 90 mg (0.157 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**3a**) zugegeben, auf 175°C erhitzt und anschließend 100 µL (0.775 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]non-5-en zugegeben. Es werden noch weitere 0.5 mL trockenes 3-Picolin zugegeben, die Suspension färbt sich rasch violett. Nach 25 Minuten wird mit Eis abgekühlt. Es werden etwas Chloroform und 2 M Salzsäure zugegeben, abfiltriert und mit viel Chloroform nachgewaschen, anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt über Säulenchromatographie mit Kieselgel und Chloroform als erstes und Chloroform-Ethanol-Mischung (30:1) als nachfolgendes Laufmittel. Mit dem ersten Laufmittel eluiert eine orangefarbene Bande von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) und eine zweite, sehr schwach violett gefärbte Bande. Nach Laufmittelwechsel eluiert Quaterrylen-3,4,13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (**5a**), das mit einer zweiten Säulenchromatographie über Kieselgel und Chloroform-Ethanol-Mischung (50 : 1) von Verunreinigungen gesäubert wird.

Ausbeute: 10 mg (13 %).

5.5.4 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (5a) als Eintopfreaktion ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (6a) unter Zugabe von Hydroxyaceton

In einen 10 mL 2-Halskolben werden 160 mg (2.53 mmol) Kupfer-Bronze in 1 mL trockenem 3-Picolin suspendiert und 10 Stunden auf 80°C unter Wasserausschluss erhitzt. Danach werden 89 mg (0.157 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1 hexylheptylimid) (**6a**) zugegeben, auf 175°C erhitzt und anschließend 100 µL (0.775 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]non-5-en und 100 µL (1.46 mmol) Hydroxyaceton zugegeben. Während der Reaktion wurde der Verlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach 25 Minuten wird mit Eis gekühlt, etwas 2 M Salzsäure und Chloroform zugegeben und über einen Papierfilter abfiltriert, anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt über dreifache Säulenchromatographie. Dabei wurde mit Kieselgel und Chloroform-Ethanol (50 : 1) die Säule präpariert, und Chloroform als Laufmittel verwendet. Quaterrylen-3,4,13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (**5a**) eluiert als intensiv türkisfarbene Bande neben einer Vielzahl weiterer Banden.

Ausbeute: 9 mg (11 %).

5.6 Direkte Kupplung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (1) mit Kupfer(0) und 3-Picolin

5.6.1 Kupplung mit 10 eq. Kupfer und 2 eq. Amin

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler werden 1.66 g (26.1 mmol) Kupfer-Bronze 24 Stunden unter Rühren in 10 mL (100 mmol) 3-Picolin unter Feuchtigkeitsausschluss auf 80°C erhitzt, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Anschließend wird unter Schutzgas 1.00 g (2.55 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (1) zugegeben und das Gemisch bei einer Ölbadtemperatur von 175°C 24 Stunden zur Reaktion gebracht. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Nach Ende der Reaktionszeit wird mit verdünnter Salzsäure gequenchet und mehrmals gegen Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Auftrennung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel. Als mobile Phase wird zunächst ein Gemisch aus Isohexan : Chloroform von 2 : 1 eingesetzt. Nach der ersten, stark blau fluoreszierenden Fraktion wird auf reines Chloroform als mobile Phase gewechselt und eine orange-rote, eine gelbe sowie eine orange Fraktion gesammelt. Nach einer weiteren gelbgrünen, türkisfarbenen fluoreszierenden Fraktion wird auf ein Gemisch aus Chloroform : Ethanol (5 : 1) umgestellt. Die Untersuchung der erhaltenen Produkte erfolgt mittels UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Dünnschichtchromatographie.

Fraktion 1: Perylen (**13**).

R_f (Kieselgel/CHCl₃) = 0.90.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 438 (1.0), 412 (0.79), 390 nm (0.39).

MS (70 eV): m/z = 252 (100) [M^+], 250 (19), 126 (4) [M^{2+}].

Fraktion 2: Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**).

R_f (Kieselgel/ CHCl₃) = 0.87.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 506 (0.97), 483 (1.0), 355 nm (0.10).

MS (70 eV): m/z = 503 (23) [M^+], 486 (7), 321 (100) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 304 (5), 276 (7), 250 (5).

Fraktion 5: Perylen-3-carbonsäure-(1-hexylheptyl)-amid (**9a**).

R_f (Kieselgel/ CHCl₃) = 0.41.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 444 (1.0), 418 nm (0.81).

MS (70 eV): m/z = 477 (100) [M^+], 295 (51) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 279 (72) [295 - NH], 251 (48) [279 - CO], 250 (25).

5.6.2 Kupplung mit 10 eq. Kupfer und 2 eq. Amin und Verlaufskontrolle

In einen ausgeheizten Kolben mit Rührer und Rückflusskühler sowie 1.70 g (26.8 mmol) Kupfer-Bronze werden unter Schutzgasatmosphäre 10 mL (103 mmol) 3-Picolin gegeben. Unter Rühren wird 24 Stunden auf 80°C erhitzt, wobei über ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr Luftsauerstoff zum Reaktionsgemisch gelangen kann. Anschließend werden zu der nun dunklen Lösung 1.00 g (2.55 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) sowie 1.00 g (5.00 mmol) 1-Hexylheptylamin zugegeben und unter Rühren auf 175°C erhitzt, wobei ab einer Temperatur von 160°C starkes Schäumen einsetzt. Nach 35, 60, 135, 180, 210 und 240 Minuten werden mit einer Kapillare Proben für Dünnschichtchromatogramme genommen. Nach 285 Minuten wird der Ansatz mit etwas 2 M Salzsäure abgebrochen und anschließend dreimal mit Chloroform gegen Salzsäure extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Grobvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Als mobile Phase wird zunächst ein Gemisch aus Isohexan : Chloroform von 2 : 1 verwendet. Nach der ersten, blau fluoreszierenden Fraktion wird auf reines Chloroform umgestellt und zwei rote sowie eine gelbgrüne, türkisfarbene fluoreszierende Fraktion gesammelt. Mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (13 : 1) werden die restlichen Produkte eluiert. Diese werden anschließend nochmals einer Säulenchromatographie unterzogen (Chloroform : Ethanol (13 : 1); Kieselgel). Die Untersuchung der gewonnenen Proben erfolgt mittels UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Dünnschichtchromatographie.

Fraktion 1: Perylen (**13**).

Siehe Kapitel 5.6.1.

Fraktion 2: Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**).

Siehe Kapitel 5.6.1.

Fraktion 3: unbekanntes Perylenderivat, siehe Kapitel 3.8.3.

R_f (Kiesegel/ CHCl_3) = 0.33 .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 525 (0.97), 490 (1.0), 347 nm (0.22).

MS (70 eV): m/z = 796 (17) [$M^+ + 42$], 754 (51) [M^+], 615 (10) [$573 + 42$], 614 (9) [$572 + 42$], 573 (46), 572 (43) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 433 (18), 432 (18) [$390 + 42$], 403 (12), 390 (100) [$572 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 373 (17) [$390 - \text{NH}$], 345 (12).

Fraktion 4: Perylen-3-carbonsäure-(1-hexylheptylamid) (**9a**), Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-(1-hexylheptyllactam)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**14a**).

R_f (Kiesegel/ CHCl_3 : EtOH = 20 : 1) = 0.52 .

UV/Vis (CHCl_3 , Amid): λ_{max} (E_{rel}) = 444 (1.0), 418 nm (0.79).

MS (70 eV, Amid): $m/z = 477.4$ (100) [M^+], 295.2 (54) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 279.2 (94) [295.2 - NH], 251.2 (60) [279.2 - CO], 250.2 (34).

MS (70 eV, Lactamimid): $m/z = 726$ (100) [M^+], 641 (13), 544 (32) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 362 (43) [$M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{26}$].

2. Chromatographie des Nachlaufes:

Fraktion 1: Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9-(1-hexylheptylamid) (**10a**).

R_f (Kieselgel/ $CHCl_3$: EtOH = 40 : 1) = 0.79.

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (E_{rel}) = 506 (1.0), 480 (0.96), 336 nm (0.16).

MS (70 eV): $m/z = 728$ (100) [M^+], 546 (46) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 530 (23) [546 - NH], 364 (48) [546 - $C_{13}H_{26}$], 348 (73) [364 - NH], 320 (36) [364 - NCO].

Fraktion 2: Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylamid)-9,10-(1-hexylheptyllactam) (**15a**).

R_f (Kieselgel/ $CHCl_3$: EtOH = 40 : 1) = 0.56.

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (E_{rel}) = 498 (1.0), 373 (0.32), 350 nm (0.33).

MS (70 eV): $m/z = 700$ (100) [M^+], 615 (16) [$M^+ - C_6H_{13}$], 531 (5), 518 (4) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 502 (11), 336 (8), 320 (18), 292 (17).

Fraktion 3: Perylen-dicarbonsäure-bis-(1-hexylheptylamid)
(11a).

R_f (Kieselgel/ CHCl_3 : EtOH = 40 : 1) = 0.49.

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (E_{rel}) = 450 (1.0), 423 (0.82), 401 nm sh (0.42).

MS (70 eV): m/z = 703 (100) [M^+], 520 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 504 (34), 477 (8), 418 (3), 338 (5), 322 (14), 307 (3), 294 (10), 278 (14), 250 (10), 153 (12).

5.6.3 Kupplung mit 1 eq. Kupfer und 2 eq. Amin und Verlaufskontrolle

In einen ausgeheizten Kolben mit Rührer und Rückflusskühler sowie 165 mg (2.62 mmol) Kupferbronze werden unter Schutzgas 10 mL (103 mmol) 3-Picolin gegeben. Unter Rühren wird für 24 Stunden auf 80°C erhitzt, wobei über ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr Luftsauerstoff an das Reaktionsgemisch gelangen kann. Anschließend werden unter Schutzgasatmosphäre 1.00 g (2.55 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**1**) sowie 1.00 g (5.00 mmol) 1-Hexylheptylamin zugegeben und unter Rühren 24 Stunden auf 175°C erhitzt, wobei ab einer Temperatur von 160°C starkes Schäumen einsetzt. Mit einer Kapillare werden nach 45, 90, 135, 180, 225, 270, 315, 435, 495, 555, 615, 675, 795, 915, 1110 und 1420 Minuten Proben genommen, die mittels Dünnschichtchromatographie untersucht werden. Nach Ende der Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure gequenchet und dreimal gegen Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Grobvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel. Als Laufmittel wird zunächst Chloroform verwendet, womit vier

Fraktionen (gelb, rot, rot und gelbgrün mit rot) gewonnen werden können. Auf der Säule verbleibende Produkte werden mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (13 : 1) eluiert.

Fraktion 1: Perylen (**13**).

Siehe Kapitel 5.6.1.

Fraktion 2: Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**).

Siehe Kapitel 5.6.1.

Fraktion 3: Perylen-3-carbonsäure-(1-hexylheptyllactam).

R_f (Kiesegel/ CHCl_3 : EtOH 40 : 1) = 0.93.

MS (70 eV): m/z = 475 (100) [M^+], 390 (50) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 293 (64) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 277.2 (31), 251.2 (17).

Fraktion 4: Perylen-3-carbonsäure-(1-hexylheptylamid) (**9a**), Perylen-3,4-(1-hexylheptyllactam)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**14a**).

Siehe Kapitel 5.6.2.

5.6.4 Kupplung von Perylenbisanhydrid (1) mit 10eq. Kupfer ohne Amin

In einem ausgeheizten Kolben werden unter Schutzgasatmosphäre 1.65 g Kupferbronze (26,0 mmol) und 10 mL (103 mmol) 3-Picolin vorgelegt und unter Rühren 24 Stunden auf 80°C erhitzt. Durch ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr kann dabei Luftsauerstoff zum Reaktionsgemisch gelangen. Im Anschluss wird unter Schutzgasatmosphäre 1.00 g (2.55 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (1) zugegeben und unter Rühren 24 Stunden auf 175°C erhitzt. Ab einer Temperatur von ca. 160°C setzt Gasentwicklung ein. Nach folgenden Zeiten werden Proben genommen und mittels Dünnschichtchromatographie untersucht (in min): 45, 90, 135, 180, 225, 270, 315, 435, 495, 555, 615, 675, 795, 915, 1110, 1420. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen mit etwas verdünnter Salzsäure abgebrochen und mit wenig Chloroform extrahiert. Nach dem Abtrennen der löslichen Bestandteile durch Filtration wird der Rückstand in eine Extraktionshülse gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird massenspektroskopisch untersucht.

Fraktion 1: Perylen (13).

RT = 0.27: MS (70 eV): $m/z = 252 [M^+]$, 111, 69, 57.

Fraktion 2: unbekanntes Produkt, siehe Kapitel 3.8.2.

RT = 3.78 min: MS (70 eV): $m/z = 436 [M^+]$, 344 [$M^+ - 3\text{-Picolin}$], 250 [$M^+ - 2 \cdot 3\text{-Picolin}$], 111, 71, 57.

616 mg des Extraktionsrückstandes werden mit 5.00 g (73.4 mmol) Imidazol und 1.00 g (5.00 mmol) 1-Hexylheptylamin für 90 Minuten unter Rückflusskühlung auf 140°C erhitzt. Nach Entfernen des Ölbad es werden über den Kühler 100 mL Ethanol zugegeben und der Reaktionsansatz in einen Erlenmeyerkolben überführt. Nach Zugabe von ca. 250 mL 2 M Salzsäure wird für eine Stunde gerührt. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt und die organische von der wässrigen Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Beim Neutralisieren der wässrigen Phase bildet sich ein flockiger, grüner Niederschlag, der sich beim erneuten Ansäuern mit Salzsäure wieder auflöst.

Die organische Phase wird im Grobvakuum vom Lösungsmittel befreit und eine Probe davon mit 3.60 mL einer 2 M Kaliumcarbonatlösung auf 125°C erhitzt, um evtl. entstandene Anhydride in Lösung zu bringen. Die überstehende Lösung fluoresziert leicht bläulich, was möglicherweise auf Perylen (**13**) hinweist. Eine weitere Probe wird mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographisch untersucht. Die Fraktionen können nicht komplett voneinander getrennt werden, die Untersuchung der Produkte erfolgt deshalb vor allem über Massenspektrometrie.

Fraktion 1: Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl)imidyl-9-perylen.

MS (70 eV): $m/z = 753 [M^+]$, 737, 571 [$M^+ - C_{13}H_{27}$], 536, 502 [$M^+ - C_{13}H_{27} - C_2O_2N$], 500, 250 [Perylen], 111, 71, 57, 44.

Fraktion 2: Perylen-3-carbonsäure-3-(1-hexylheptylamid) (**9a**)

(im Massenspektrum als $M1^+$),

Perylen-3-monocarbonsäure-9-hexylheptyl-3-(1-hexylheptylimid)

(**12a**)

(im Massenspektrum als $M2^+$).

MS (70 eV): $m/z = 658[M2^+]$, $573[M2^+ - C_6H_{13}]$, $477[[M1^+]$, $475[[M2^+ - C_{13}H_{27}]$,
391, 293 [$476 - C_{13}H_{26}$], 209, 113, 57, 43.

Fraktion 3: Perylen-dicarbonsäure-di-(3-methylpyridyl)-di-(1-hexylheptylamid),
siehe Kapitel 3.8.2.

UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{max} (E_{rel}) = 540 (0.37)$, 512 sh (0.35), 462 (0.34), 435 sh
(0.21), 334 sh (0.32), 291 sh (0.58), 278 (0.59), 240 nm
(1.0).

Fluoreszenz ($CHCl_3$): $\lambda_{max} (I_{rel}) = 627$ sh (0.48), 582 nm (1.0).

MS (70 eV): $m/z = 884 [M^+]$, 703 [$M^+ - C_{13}H_{27}$], 685, 662 [$M^+ - C_{13}H_{27} -$
 CH_3CN], 533, 521 [$M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27}$], 480 [$M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{27} - CH_3CN$], 455, 449,
123, 111, 97, 57, 55, 43.

5.7 Kupplung von Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurebisanhydrid und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (6a) mit Kupfer(0) und 3-Picolin

In einem 5 mL Kolben werden 7.6 mg (0.12 mmol) Kupfer-Bronze in ca. 1 mL 3-Picolin 24 Stunden auf 80°C erhitzt. Anschließend werden 30 mg (0.052 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-(1-hexyl-heptylimid) (**6a**) (im Massenspektrum als M3) zugegeben, auf 150°C erhitzt und 11 mg (0.04 mmol) in wenig 3-Picolin suspendiertes Naphtalin-1,4,5,8-tetracarbonsäurebisanhydrid zugegeben. Bereits nach 3 Stunden ist auf dem Dünnschichtchromatogramm die Bildung von 9,9'-Bis-[perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)] (**4a**) (im Massenspektrum als M1) und von Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid) (**3a**) (im Massenspektrum als M2) zu erkennen. Die Reaktion wurde nach 16 Stunden abgebrochen und analog Kapitel 5.4.1 aufgearbeitet. Ein Massenspektrum zeigt keinen Hinweis auf Perylen-Naphthalin-Kupplungsprodukte.

MS (70 eV): $m/z = 1005$ (11) [$M1^+$], 823 (5) [$M1^+ - C_{13}H_{26}$], 640 (13) [$M1^+ - 2 \cdot C_{13}H_{26}$], 547 (7) [$M3^+ - CO$], 503 (13) [$M2^+$], 365 (37) [$M3^+ - CO - C_{13}H_{26}$], 321 (64) [$M2^+ - C_{13}H_{26}$], 182 (22) [$C_{13}H_{26}$], 97 (29), 83 (52), 69 (100), 55 (96), 43 (43), 41 (67).

5.8 Synthese von Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid) (17a)

In einem Kolben werden 7 mL *tert*-Butanol mit 500 mg (85 proz., 7.59 mmol) Kaliumhydroxid auf 110°C erhitzt bis alles Kaliumhydroxid gelöst ist. Anschließend werden 19 mg (0.019 mmol) Quaterrylen-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4,13,14-bis-(1-hexylheptylimid) (**5a**) zugegeben und mit weiteren 3 mL *tert*-Butanol nachgespült.

Nach 25 Minuten wird durch Zugabe von 20 mL einer Mischung aus 2 M Salzsäure und Eisessig (1 : 1) die Reaktion abgebrochen, in einen Erlenmeyerkolben überführt, weitere 20 mL der Mischung zugegeben und für eine Stunde gerührt. Anschließend wird abfiltriert, mit Wasser gespült und über Nacht im Trockenschrank bei 100°C getrocknet.

Nach Auftragen auf die Chromatographiesäule (Kieselgel) eluiert nicht umgesetztes Quaterrylenbisimid mit einer Mischung aus Chloroform und Ethanol (50 : 1). Auf der Säule verbleibt ein türkisfarbener Rückstand, der nicht eluiert werden kann. Nach Trocknen des Kieselgels, Abnehmen der betreffenden Kieselgelschicht und auskochen mit 500 mL *N,N*-Dimethylformamid wird mit Methanol gefällt und über eine P5-Glasfritte abgefrittet.

Eine Ausbeute kann aufgrund der erheblichen Schwierigkeiten, die Produkte zu lösen, nicht angegeben werden.

Produkt 1, mit Chloroform ausgekocht:

R_f = nicht zu bestimmen.

MS (70 eV): m/z = 892 (12) [$M^+ + 70$], 822 (12) [M^+], 788 (16), 754 (6), 642 [$M^+ - C_{13}H_{26}$] (6), 608 (4), 607 (7), 606 (7), 459 (6), 458 (5), 424 (25), 390 (14), 182 (9), 125 (16), 111 (24), 69 (46), 57 (60), 44 (100).

UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{max} (E_{rel}) = 732 (1.0), 675 \text{ nm} (0.90)$.

Produkt 2, mit DMF ausgekocht:

R_f = nicht zu bestimmen.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2919 \text{ m}, 1750 \text{ s}, 1651 \text{ w}, 1597 \text{ m}, 1574 \text{ s}, 1503 \text{ m}, 1404 \text{ m}, 1372 \text{ m}, 1333 \text{ m}, 1280 \text{ m}, 1062 \text{ vs}, 809 \text{ s}, 787 \text{ m}, 737 \text{ m}, 666 \text{ cm}^{-1} \text{ m}$.

UV/Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{max} (E_{rel}) = 690 (1.0), 644 \text{ nm} (0.98)$.

5.9 Decarboxylierung von Pivalinsäureanhydrid mit Kupfer(0) und 3-Picolin

In einem 10 mL Kolben werden 1.57 g (24.7 mmol) Kupfer-Pulver in 2 mL 3-Picolin suspendiert und bei 80°C erhitzt. Anschließend werden 5 mL (24.7 mmol) Pivalinsäureanhydrid zugegeben und bei 103°C gerührt (Rückflusskühlung wichtig!). Nachdem das Reaktionsgemisch fest geworden ist, wurde abgekühlt und dieses mit Chloroform und konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt. Das Chloroform der organischen Phase wurde entfernt, der klare, farblose Feststoff untersucht. Die Analytik zeigt unreaktiertes Edukt.

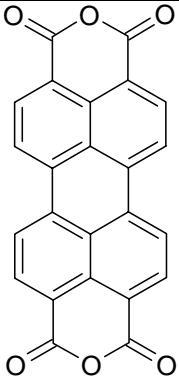
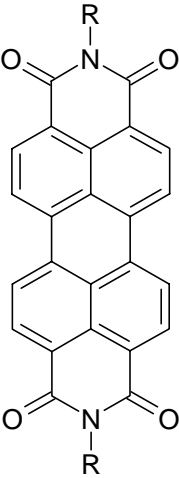
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 300 MHz): $\delta = 1.23$ ppm (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS , 100 MHz): $\delta = 27.0, 38.6, 185.6$ ppm.

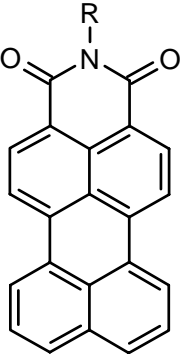
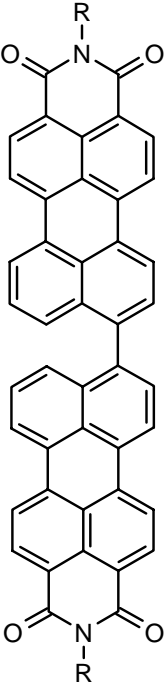
MS (70 eV): $m/z = 85$ (37), 57 (100), 41 (24).

6 Anhang

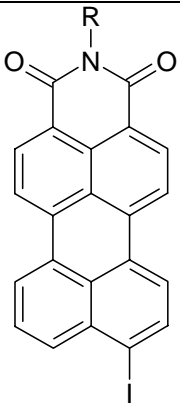
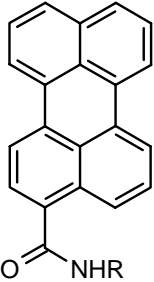
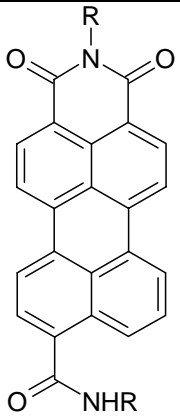
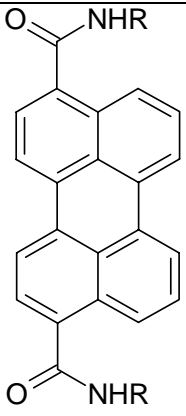
6.1 Verbindungen

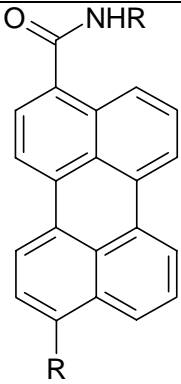
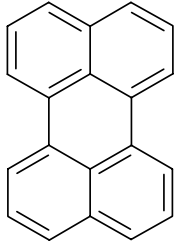
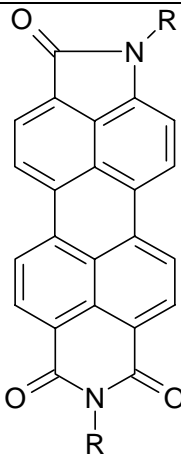
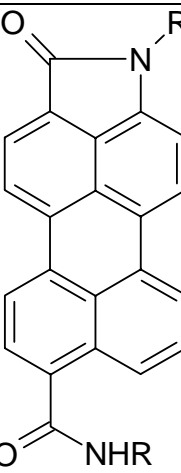
Nr. [†]	Struktur	Name
1		Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid
2		Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bis(1-alkylimid)

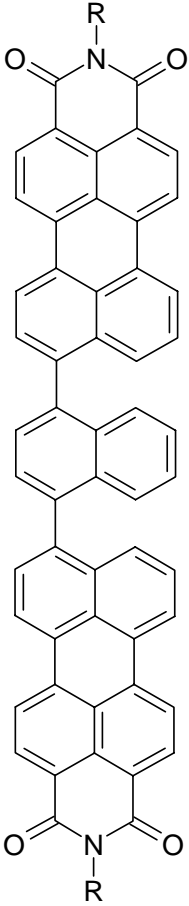
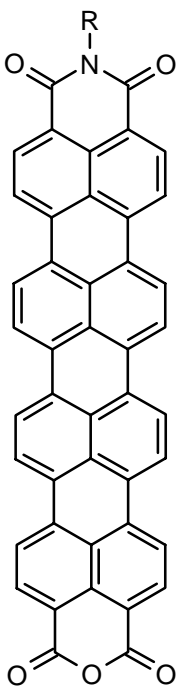
[†] Suffix a: R= Hexylheptyl ; b: R = Nonyldecyl

<p>3</p>		<p>Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4- (1-alkylimid)</p>
<p>4</p>		<p>9,9'-Bis-[perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4- (1-alkylimid)]</p>

<p>5</p>	<p>The structure shows a perylene core with four imide groups at positions 3, 4, 13, and 14. Each imide nitrogen is substituted with an R group. The imide groups are arranged in two pairs, one at the top and one at the bottom of the perylene system.</p>	<p>Quaternary perylene-3,4,13,14-tetracarboxylic acid-3,4:9,10-bis-(1-alkylimid)</p>
<p>6</p>	<p>The structure shows a perylene core with an imide group at positions 3 and 4, and a carboxylic acid group at position 9. The imide nitrogen is substituted with an R group.</p>	<p>Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid anhydride-9,10-(1-alkylimid)</p>
<p>7</p>	<p>The structure shows a perylene core with an imide group at positions 3 and 4, and a carboxylic acid group at position 9. The imide nitrogen is substituted with an R group.</p>	<p>Perylene-3,4,9-tricarboxylic acid-3,4-(1-alkylimid)</p>

<p>8</p>		<p>Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-iod-3,4- (1-alkylimid)</p>
<p>9</p>		<p>Perylen-3-carbonsäure-3-(1-alkylamid)</p>
<p>10</p>		<p>Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4- (1-alkylimid)-9-(1-alkylamid)</p>
<p>11</p>		<p>Perylen-3,9-dicarbonsäure-3,9- bis(1-alkylamid) auch Perylen-3,10-dicarbonsäure- bis(1-alkylamid) (ohne Abbildung)</p>

<p>12</p>		<p>Perylen-3-monocarbonsäure-9-(1-alkyl)-3-(1-alkyllimid)</p>
<p>13</p>		<p>Perylen</p>
<p>14</p>		<p>Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-alkyllimid)-9,10-(1-alkylamid)</p>
<p>15</p>		<p>Perylen-3,4,9-tricarbonsäure-3,4-(1-alkyllactam)-9-(1-alkylamid) und Isomere</p>

<p>16</p>		<p>Perylen-3,4-dicarbonsäure-9-[(4- {perylene-9-yl-3,4-dicarbonsäure-3,4-(1-alkylimid)}naphthalen-3-yl]-3,4-(1-alkylimid)</p>
<p>17</p>		<p>Quaterrylene-3,4,13,14-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-13,14-(1-hexylheptylimid)</p>

6.2 Abkürzungsverzeichnis

ATR	attenuated total Reflectance
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CAS	Chemical Abstracts Service
CI	Colour Index
cod	cyclooctadienyl
DBN	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DC	Dünnschichtchromatografie
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
ESR	Elektronenspinresonanz
HOMO	Highest occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest unoccupied Molecular Orbital
M^+	Molekülpeak
p.A.	pro Analyti
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
ppm	parts per million
RAL	<i>Reichs-Ausschuß für Lieferbedingungen</i> beim <i>Rationalisierungs-Kuratorium der deutschen Wirtschaft</i>
Red-Al	Natriumaluminium-bis(methoxy-ethoxy)dihydrid
resp.	respektive
RT	Retention Time (in der Massenspektrometrie)
SCAT	Supported CATalyst

<i>sek-C</i> ₁₃	1-Hexylheptyl
<i>sek-C</i> ₁₉	1-Nonyldecyl
TMS	Tetramethylsilan
UV	(elektromagnetische Strahlung im) Ultraviolett-Bereich
Vis	(elektromagnetische Strahlung im) sichtbaren Bereich
z.B.	zum Beispiel

6.3 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Jörn Büttner
Geburtsdatum: 11.06.1972
Geburtsort: Bad Mergentheim / Taub.
Familienstand: verheiratet, 1 Kind (3 Jahre)

Promotion:

Seit 05.2002 im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Langhals (Organische und Makromolekulare Chemie)
„Synthesewege von NIR-Fluoreszenzfarbstoffen auf Basis der Quaterrylenbisimide“

Berufserfahrung:

Seit 05.2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Langhals, Organische und Makromolekulare Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München,

Studium:

- 03.05.2002 Diplom-Chemiker-Univ. an der Universität Kaiserslautern,
Note: „gut“
- 08.2001 – 05.2002 Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. W. Trommer
(Biochemie)
„Versuche zur Isolierung und Charakterisierung des
Ribosomen-inaktivierenden Proteins Gelonin“
- 13.10.1997 Vordiplom an der Universität Kaiserslautern
- 09.1994 – 05.2002 Studium der Chemie an der Universität Kaiserslautern

Praktika:

- 03.1999 – 07.1999 Forschungspraktikum im Arbeitskreis Dr. C. J. McKenzie
(Bioanorganik) an der University of Southern Denmark
“Research on μ -oxo bridged dimetal-complexes”

Schulbildung:

- 09.1978 – 09.1982 Tullaschule Sondernheim (bei Germersheim)
- 09.1982 – 09.1988 J.W.Goethe Gymnasium Germersheim
- 09.1988 – 06.1992 Gymnasium Lethmathe der Stadt Iserlohn
27. Juni 1992 allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

07.1992 – 09.1992 Grundausbildung 14.LwAusbRgt 3 Germersheim
09.1992 – 09.1994 Ausbilder in der 12.LwAusbRgt 2 Budel / NL
(Obergefreiter)

Veröffentlichungen & Patentanmeldung

M. Hossann, Z. Li, Y. Shi, U. Kreilinger, J. Büttner, et al.,
“*Novel immunotoxin: A fusion protein consisting of gelonin and an acetylcholinereceptor fragment as a potential immunotherapeutic agent for the treatment of Myasthenia gravis*”, *Protein Expr Purif* **2006**, 46(1), 73-84.

H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke,
“*A two-step synthesis for quarterrylene bisimides. Application of the ‘green route’ method*”, *Synthesis*, **2005**, 364-366.

H. Langhals, J. Büttner,
“*Synthesis of bichromophoric perylene dicarboxylic imides*”,
Ger. Offen. DE 102004059156.3 (8. Dezember 2004).

M. Hossann, U. Kreilinger, J. Büttner, et al., “*Antigen-gelonin fusion protein for the treatment of myasthenia gravis*”, *J. Neuroimmun.* **2004**, 154, 97.

6.4 Literaturverzeichnis

- ¹ Duden Etymologie, Dudenverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 2. Auflage, **1989**, S 176.
- ² Karl von Frisch, *Zoologische Jahrbücher (Physiologie)* **1914-15**, 35, 1 – 188.
- ³ <http://www.farbimpulse.de/farbforschung/detail/0/16.html>, **2006**.
- ⁴ Yoichi Sugita, *Current Biology* **2004**, 14, 1267 – 1271.
- ⁵ <http://www.farbimpulse.de/farbtheorie/detail/1/11.html> **2006**.
- ⁶ York Winter, Jorge López & Otto von Helversen, *Nature* **2003**, 425, 612 – 614.
- ⁷ C. Häberle, A. Scharf, *Ratgeber Farbe, Industrielacke und Design*, Deutsches Lackinstitut Frankfurt, **2002**.
- ⁸ <http://cvrl.ioo.ucl.ac.uk/>, **2006**.
- ⁹ <http://www.cie.co.at/>, **2006**.
- ¹⁰ <http://www.seilnacht.com/Lexikon/cie.htm>, **2006**.
- ¹¹ <http://de.wikipedia.org/wiki/CIE-Normvalenzsystem>, **2006**.
- ¹² <http://www.seilnacht.com/Lexikon/cielab.html>, **2006**.
- ¹³ R.M. Christie, *Colour Chemistry*, RSC Paperbacks Cambridge, **2001**, S 21.
- ¹⁴ <http://www.seilnacht.com/Lexikon/purpl.htm>, **2006**.
- ¹⁵ R.M. Christie, *Colour Chemistry*, RSC Paperbacks Cambridge, **2001**, S 6.
- ¹⁶ http://de.wikipedia.org/wiki/Colour_Index, **2006**.
- ¹⁷ <http://www.colour-index.org/>, **2006**.
- ¹⁸ R.M. Christie, *Colour Chemistry*, RSC Paperbacks Cambridge, **2001**, S 17.
- ¹⁹ C. Graebe, C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1868**, 1, 106 – 108.
- ²⁰ O.N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 522 – 527.
- ²¹ H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3. Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **2003**.
- ²² W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, 112, 1 – 36.
- ²³ W. Dilthey, R. Wizinger, *J. Prakt. Chem.* **1928**, 118, 321 – 348.
- ²⁴ R. Peichert, *ChiuZ.* **2005**, 39, 106 – 114.
- ²⁵ S. Kabuß, *PdN-Ch.* **1998**, 38 (4), 2 – 6.
- ²⁶ P. W. Atkins, *Quanten*, VCH Weinheim, **1993**, S 107.
- ²⁷ G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH Weinheim, **1987**, S 363.
- ²⁸ L. Johansson, H. Langhals, *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, 857 – 861.
- ²⁹ W Rettig, B. Strehmal, S. Schrader, H. Seifert, *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*, Springer Verlag Berlin, **1999**.
- ³⁰ H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716 – 718.

- ³¹ S. Haremza, *ChiuZ.* **1994**, 28, 233 – 234.
- ³² H.Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716 – 718 [*Chem. Abstr.* **1981**, 95, R9816q].
- ³³ M. Kardos, D. R. P. 276357, 1913; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492 [*Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243].
- ³⁴ M. Greene, *High Perfomance Pigm.* **2002**, 249.
- ³⁵ F. Grasser, BASF AG, Ger. Offen. DE 3049215, 15. Juli 1989 [*Chem. Abstr.* **1982**, 97, 129114].
- ³⁶ Y. Nagao, T. Misono, *Dyes Pigm.* **1984**, 5, 171.
- ³⁷ S. Märkle, A. Rademacher, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927 – 2934.
- ³⁸ S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230.
- ³⁹ S. Demmig, H.Langhals, Ger. Offen. DE 4007618.0, 10. März 1990 [*Chem. Abstr.* **1990**, 116, P117172n].
- ⁴⁰ Xerox Corp., Jap. Pat. 03024059 A2, 1 Februar 1991; [*Chem Abstr.* **1991**, 115, 123841a].
- ⁴¹ S. Demmig, H. Langhals, H. Huber, *Spectrochim. Acta, Part A* **1988**, 44, 1189 – 1193.
- ⁴² M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, Teubner Verlag Stuttgart, **1995**, 222.
- ⁴³ H. Langhals, persönliche Mitteilung.
- ⁴⁴ S. Becker, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2000**.
- ⁴⁵ G. Eisenbrand, M. Metzler, *Toxikologie für Chemiker*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1994**, 174 – 177.
- ⁴⁶ J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew.Chem.* **1989**, 101, 693 – 710.
- ⁴⁷ M. R. Detty, P. B. Merkel, S. K. Powers, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5920 – 5922.
- ⁴⁸ K. Sauda, T. Imasaka, N. Ishibaschi, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2649 – 2653.
- ⁴⁹ P. Blanke, *Dissertation*, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- ⁵⁰ P. Blanke, H. Langhals, persönliche Mitteilungen, **2002**.
- ⁵¹ M. Adachi, Y. Nagao, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 662 – 669.
- ⁵² H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365 –380.
- ⁵³ R. Iden, G. Seybold, A. Stange, H. Eilingsfeld, *Forschungsber.- Bundesminit. Forsch. U. Technol., Technol. Forsch. Entwickl.* **1984**, BMFT – FB – T 84 – 164.
- ⁵⁴ R. Iden, G. Seybld, A. Stange, H. Eilingsfeld, *Chem. Abstr.* **1985**, 102, 7375.
- ⁵⁵ Y. Zhao, W. M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047 –7050.
- ⁵⁶ H. Langhals, P. Blanke, *Dyes Pigm.* **2003**, 59, 109 –116.
- ⁵⁷ M.B. Smith, J. March, *March's Advanded Organic Chemistry*, 5th Edition, John Wiley & Sons New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**, 438 – 445.
- ⁵⁸ H. Langhals, H. Bastani-Oskui, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 597 – 602.
- ⁵⁹ J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E.Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359 – 1456.
- ⁶⁰ C. J. Li, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5004 – 5006.

- ⁶¹ W. Bradley, F.W. Pexton, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4432 – 4435.
- ⁶² H. Langhals, G. Schönmann, L. Feiler, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6423 – 6424.
- ⁶³ T. Yamamoto et al., *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214 – 1223.
- ⁶⁴ H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487 – 1489.
- ⁶⁵ H. Langhals, *pers. Mitteilung*.
- ⁶⁶ Sicherheitsdatenblatt der Fa. Alfa-Aeser, **2006**.
- ⁶⁷ Sicherheitsdatenblatt der Fa. Acros, **2006**.
- ⁶⁸ H. Langhals, F. Süßmeier, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 309 – 311.
- ⁶⁹ H. Langhals, L. Feiler, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229 – 1244.
- ⁷⁰ C. Naumann, H. Langhals, *Synthesis* **1990**, 279 – 281.
- ⁷¹ T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 94 – 98.
- ⁷² P. Blanke, *Dissertation*, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.
- ⁷³ H. Langhals, unveröffentlicht, *Anleitung zum Praktikum „Einführung in die Makromolekulare Chemie“*, Versuch 9, Department Chemie, LMU München, **2006**.
- ⁷⁴ H. Langhals, P. Blanke, *Ger. Offen.* DE 10233955.4 (25. Juli, 2002); *Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 72968.
- ⁷⁵ H. Langhals, F. Süßmeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 607 – 610.
- ⁷⁶ A.F. Shepard, N.R. Winslow, J.R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2083 – 2090.
- ⁷⁷ A. H. Lewin, T. Cohen, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *50*, 4531 – 4536.
- ⁷⁸ J. C. Palick, M Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 3353 – 3361.
- ⁷⁹ T. Cohen und R. A. Schambach, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3189 – 3190.
- ⁸⁰ T. Cohen, R. W. Berninger, J. T. Wood, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 837 – 848.
- ⁸¹ N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**, 195.
- ⁸² P. Tomasid, A. Woszczyk, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *25*, 2193 – 2194.
- ⁸³ D. Wu, B. Ren, Y. Jiang, X. Xu, Z. Tian, *J. Phys. Chem. A.* **2002**, *106*, 9042 – 9052.
- ⁸⁴ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallic Chemie*, B.G. Teubner Verlag Stuttgart, **1993**, 441.
- ⁸⁵ N. Krause, *Modern Organocopper Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, **2002**, 16.
- ⁸⁶ P. Leoni, M. Pasquali, C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 240 – 241.
- ⁸⁷ T. Sakamoto, H. Yonehara, C. Pac, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3194 – 3199.
- ⁸⁸ K. S. Suslick, D. J. Casadonte, S. J. Doktycz, *Chem. Mat.* **1989**, *1*, 6 – 8.
- ⁸⁹ M. B. Davies, *Polyhedron* **1992**, *11*, 285 – 321.
- ⁹⁰ D. Ma, Y. Zhang, J. Yao, S. Wu, F. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12459 – 12467.
- ⁹¹ D. Ma, Q. Cai, H. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2453 – 2455.
- ⁹² D. Ma, Q. Cai, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3799 – 3802.

- ⁹³ D. S. Surry, X. Su, D. J. Fox, V. Franckevicius, S. J. F. Macdonald, D. R. Spring, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2005**, *44*, 1870 – 1873.
- ⁹⁴ J. K. Kochi, R. A. Sheldon, S. S. Lande, *Tetrahedron* **1968**, *25*, 1197 – 1207.
- ⁹⁵ http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, **2006**.
- ⁹⁶ J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359 – 1469.
- ⁹⁷ A. Sygula, G. Xu, Z. Marcinow, P. W. Rabideau, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3637 – 3644.
- ⁹⁸ Z. Peng, A. Gharavi, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4622 – 4632.
- ⁹⁹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1995**, 54.
- ¹⁰⁰ T. Cohen, A. H. Lewin, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4521 – 4522.
- ¹⁰¹ G. Q. Lin, R. Hong, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2877 – 2880.
- ¹⁰² L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1958, 719 – 724.
- ¹⁰³ M. Fieser, L. F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*; Collect. Vol III, Wiley, New York **1972**, 334.
- ¹⁰⁴ H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke, *Synthesis* **2005**, 364 – 366.
- ¹⁰⁵ H. Langhals, J. Büttner, *Ger. Offen.* DE 102004059156.3 (8. Dezember **2004**).
- ¹⁰⁶ E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbon Vol. 2s*, Academic Press New York, London **1964**, 283 – 284.
- ¹⁰⁷ T. J. Dillon, A. Horowitz, D. Hölscher, J. N. Crowley, L. Vereecken, J. Peeters. *Phys. Chem Chem Phys.* **2006**, *8*, 236 – 246.
- ¹⁰⁸ P. Rys, Vortrag auf der 8th International Conference COLORCHEM 2000, Špindlerův Mlýn/ Tschechische Republik, 14. – 18.5.2000.
- ¹⁰⁹ H. Langhals, U. Ritter, *pers. Mitteilung*, **2006**.
- ¹¹⁰ W. Spahl, B. Breitenstein, *pers. Mitteilung*, **2006**.
- ¹¹¹ <http://www.spec-online.de/>, **2006**.
- ¹¹² H. Langhals, J. Gold, *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 2832 – 2836.
- ¹¹³ Perkin Elmer, *Attenuated Total Reflectance, Technical Note* **2005**, http://las.perkinelmer.de/content/TechnicalInfo/tch_ftiratr.pdf, **2006**.
- ¹¹⁴ W. Spahl, *Methoden-Informationen zur Massenspektrometrie in Haus F*, <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/spahl/msmethoden.html>, **2006**.
- ¹¹⁵ H. Langhals, *Betriebsanweisung nach § 20 Gefahrstoffverordnung Messung von Fluoreszenz-quantenausbeuten*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- ¹¹⁶ S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, Verlag Lehmanns, Berlin, **2006**.
- ¹¹⁷ H. G. O. Becker et al., *Organikum*, 19. bearb. und erw. Auflage, Dt. Verl. der Wiss., Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**.