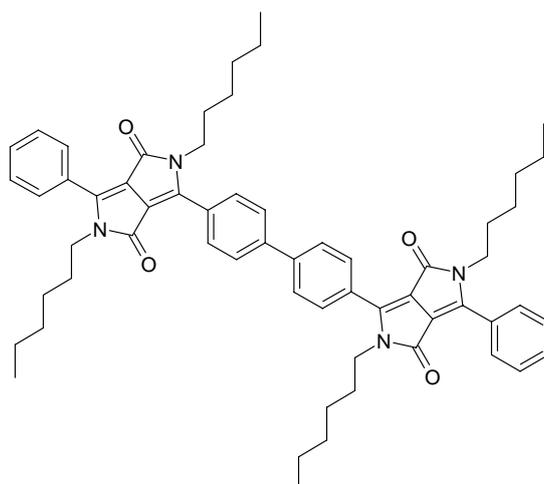


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



Darstellung neuer Bichromophore auf Basis der 1,4-Dihydro-3,6-diarylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione



Jan Klitschke

aus

Hamburg

2008

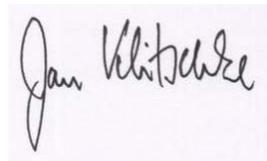
Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 28. November 2008

A handwritten signature in black ink on a light pink background. The signature reads "Jan Klitschke" in a cursive script.

Jan Klitschke

Dissertation eingereicht am: 28. November 2008

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am: 9. Dezember 2008

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2004 bis April 2008 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Betreuung und Förderung von Prof. Dr. Heinz Langhals.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals,

für die interessante Themenstellung, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, seine wertvollen Anregungen und offenen Diskussionen, das entgegengebrachte Vertrauen und das stetige Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Die mir übertragene Verantwortung auch auf fachfremde Aufgaben habe ich in der zurückliegenden Zeit sehr zu schätzen gelernt.

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

Bedanken möchte ich mich zudem bei allen Mitarbeitern des Departments Chemie, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere bei Frau Gertraud Käser und Herrn Robert Eicher (mikroanalytisches Labor), Herrn Michael Gayer (Chemikalienausgabe), Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler (NMR-Spektroskopie), sowie Frau Sonja Kosak, Herrn Armin Andres und Dr. Werner Spahl (Massenspektrometrie).

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

Herrn Dr. Moritz Ehrl (Bereich Physikalische Chemie, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München) danke ich herzlich für die praktische Einführung und Anleitung zur Messung von Fluoreszenzlebensdauern.

Meinen studentischen Mitarbeitern danke ich für die wertvollen Beiträge im Rahmen ihrer Forschungspraktika, insbesondere B.Sc Nico Jahn, der durch seinen Einsatz eine hervorragende Hilfe war.

Allen Arbeitskollegen danke ich für Hilfsbereitschaft, Zusammenarbeit, hilfreiche Anregungen, fachliche Diskussionen und nicht zuletzt auch für das gute Arbeitsklima. Hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang mein langjähriger Boxnachbar Dr. Jörn Büttner, dessen Kollegialität ich mir stets sicher sein konnte, sowie Dr. Oswald Krotz und Dr. Maximilian Rauscher, die neben Armin Pfreintner und Andreas Obermeier für geregelte Verhältnisse im Labor gesorgt haben. Armin Pfreintner sei an dieser Stelle gedankt für die musikalische Untermalung sowie für seine Hilfe bei der Durchführung der chiroptischen Spektroskopie. Ein Dankeschön auch an Andreas Obermeier für die GPC-Messungen und die sportliche Auflockerung des Laboralltags.

Frau Dr. D. Fischer-Henningsen (Verlag Wiley-VCH, Weinheim) danke ich für die freundliche Erteilung einer Abbildungsgenehmigung einer Photocollage aus der Zeitschrift „Chemie in unserer Zeit“.

Abschließend bedanke ich mich bei meinen Eltern Irene und Bernd Klitschke, die mir durch ihre geduldige Unterstützung mein Studium und meine Promotion ermöglicht haben. Durch mein Elternhaus wurde mein Interesse an der Chemie geweckt. Meinen Eltern sei die vorliegende Arbeit gewidmet.

Meinen Eltern

Man muß nicht nur mehr Ideen haben als andere,
sondern auch die Fähigkeit besitzen,
zu entscheiden,
welche dieser Ideen gut sind.

Linus Pauling (1901-1994)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Problemstellung.....	5
3. Theoretischer Teil.....	7
3.1. Grundlagen: Allgemeine Synthese und Eigenschaften von 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrolen.....	7
3.2 Nomenklatur.....	15
3.3 Synthesestrategie.....	16
3.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	19
3.4.1 Darstellung <i>para</i> -substituierter Aryllactamester.....	19
3.4.2 Darstellung aromatisch substituierter Benzonitrile.....	27
3.4.3 4- <i>N,N</i> -Dimethylaminoacetophenon (53): eine Schlüsselsubstanz für die Synthese Super-Donor- substituierter Hochleistungsfarbstoffe.....	30
3.4.4 Darstellung funktionalisierter Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide.....	45
3.4.5 Darstellung funktionalisierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole.....	48
3.4.6 Darstellung <i>N</i> -mono- und <i>N,N</i> -disubstituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole.....	55
3.5 Kupfer-katalysierte C(Aryl)- <i>N</i> -Kupplungsreaktionen.....	67
3.5.1 Kupfer(I)-katalysierte Darstellung von <i>N</i> -Phenyl-1,8-naphthalimid..	67
3.5.2 Kupfer(I)iodid-katalysierte Darstellung von (bi-)phenyl- substituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide.....	71
3.5.3 Versuche der CuI-katalysierten C(Aryl)- <i>N</i> -Kupplungsreaktionen von funktionalisierten DPP-Farbstoffen mit <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid oder 1,8-Naphthylimid...	74
3.5.4 Versuche der Kupfer(II)acetat-katalysierten C(Aryl)- <i>N</i> - Kupplungsreaktionen von 2,5- <i>N,N</i> -Dihexyl-1,4-dihydro-3- (4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol- 1,4-dion mit <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure- bisimid oder 1,8-Naphthylimid unter Sauerstoffatmosphäre.....	76

3.6	Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen.....	84
3.7	Diarylprolinol-Ether-katalysierte C-N-Kupplungsreaktionen.....	98
3.8	4-N,N-Dimethylaminophenyl-substituierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole.....	105
3.9	Ozonisierung von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo- [3,4-c]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“).....	109
4.	Zusammenfassung.....	110
5.	Experimenteller Teil.....	112
	Allgemeine Hinweise.....	112
5.1	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	114
5.1.1	Darstellung aromatisch substituierte Benzonitrile.....	114
5.1.2	Darstellung von 4-N,N-Dimethylaminoacetophenon.....	120
5.1.3	Darstellung <i>para</i> -substituierter Aryllactamester.....	131
5.1.4	Darstellung funktionalisierter Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide.....	144
5.1.5.	Darstellung funktionalisierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole...	149
5.2	Kupfer-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen.....	172
5.2.1	Kupfer(I)-katalysierte Darstellung von N-Phenyl-1,8-naphtalimid...	172
5.2.2	Kupfer(I)iodid-katalysierte Darstellung von (bi-)phenyl- substituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide.....	176
5.2.3	Versuche der CuI-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen von funktionalisierten DPP-Farbstoffen mit N-(1-Hexylheptyl)- perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid oder 1,8-Naphtylimid...	181
5.2.4	Versuche der Kupfer(II)acetat-katalysierten C(Aryl)-N- Kupplungsreaktionen von 2,5-N,N-Dihexyl-1,4-dihydro-3- (4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol- 1,4-dion mit N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure- bisimid oder 1,8-Naphtylimid unter Sauerstoffatmosphäre...	184
5.3	Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen.....	187
5.4	Diarylprolinol-Ether-katalysierte C-N-Kupplungsreaktionen.....	192

5.5	4-<i>N,N</i>-Dimethylaminophenyl-substituierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-<i>c</i>]pyrrole.....	199
5.6	Ozonisierung von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo- [3,4-<i>c</i>]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“).....	203
6.	Literaturverzeichnis.....	204
 Im Anhang:		
	Ergänzende Kristallographische Daten.....	211
	Lebenslauf.....	219

1. Einleitung

Die Sicherstellung einer berechenbaren und kontinuierlichen Energieversorgung ist heute zu einer Grundvoraussetzung des wirtschaftlichen Wachstums geworden. Seit der Energiekrise 1973 sind vielfältige Bemühungen unternommen worden, alternative Energiequellen einer technischen Nutzung erfolgreich zugänglich zu machen.

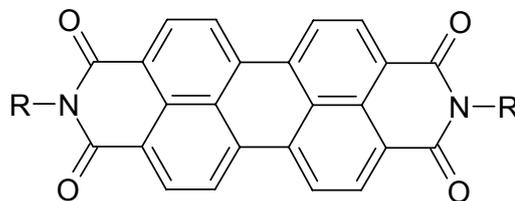
Die Erfolge in dieser Richtung werden jedoch oftmals durch aufwendige Grundlagenforschung verzögert. Die immense Wichtigkeit dieser Forschungsbemühungen wird offensichtlich, wenn man sich die ständigen Preiserhöhungen der fossilen Energieträger wie Erdöl, Erdgas und Kohle vor Augen hält, zumal die fossilen Energieträger der Menschheit nicht im unbegrenzten Ausmaß zur Verfügung stehen und oft aus Regionen politischer Instabilität bezogen werden müssen. Auch stellt der Verbrauch fossiler Energieträger und der damit einhergehende Ausstoß des Treibhausgases Kohlendioxid ein Hauptproblem des sich abzeichnenden Klimawandels dar.

Eine Lösung der Energie- und Klimaproblematik durch den Einsatz der Kernenergie stößt heute aufgrund von Umweltrisiken und offenen Entsorgungsfragen in der Öffentlichkeit auf ein geteiltes Echo.

Eine Schlüsselposition in zukünftigen technologischen Entwicklungen wird deshalb die Nutzbarmachung von Sonnenlicht einnehmen. Hier liegt die Schlagkraft der Farbstoffchemie mit all ihrem Erfahrungspotential. Als organische Materialien, die sich über die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung definieren, haben sich Farbstoffe von ihrer klassischen Rolle als Färbemittel zu einem Instrument der Hochtechnologie entwickelt. Fluoreszenzfarbstoffe versprechen der Dreh- und Angelpunkt dieser Grundlagenforschung zu werden, weil sie in der Lage sind, Licht aufzunehmen, zwischenzuspeichern, umzuwandeln und wieder abzustrahlen.

Zu den wichtigen Fluoreszenzfarbstoffen gehören die Verbindungen der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (**1**), die sog. Perylenfarbstoffe.

Diese Farbstoffklasse wurde bereits 1913 von M. Kardos entdeckt, und erweist sich als besonders temperatur-, wetter- und lichtstabil^[1,2,3].



1

mit R = H, Alkyl, Aryl

Abb.1 Allgemeine Strukturformel der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (**1**)

Die Substanzen dieser Farbstoffklasse sind allerdings ausgesprochen schwerlöslich. Durch eine Veränderung der Reste R lässt sich die Löslichkeit der Perylenbisimide in organischen Lösungsmitteln erheblich steigern. Hierzu eignen sich insbesondere langkettige sekundäre Alkylreste, wie z.B. ein 1-Hexyl-heptylrest.

Die entsprechenden Verbindungen besitzen hohe Extinktionskoeffizienten und fluoreszieren in Lösung mit einer Quantenausbeute von bis zu 100 %^[1]. Einhergehend mit der technischen Entwicklung finden die Perylenfarbstoffe u.a. als Laserfarbstoffe, als Druckfarben, in Fluoreszenzsolarkollektoren, in Flüssigkristallanzeigen sowie im life-science-Bereich als Fluoreszenzmarker in analytischen Untersuchungsmethoden Verwendung^[1,2,4].

Eine weitere, neuere Gruppe von Farbstoffen sind die 1974 von D.G. Farnum et al.^[5] entdeckten 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]-pyrrole, die sog. DPP-Farbstoffe, welche 1983 als Pigmentfarben in die Technik eingeführt wurden^[6]. Der wichtigste Vertreter ist das in Abb. 2 dargestellte 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2**), das in industriellem Maßstab als Rotpigment u.a. in der Fahrzeugindustrie benutzt wird. Die DPP-Farbstoffe besitzen bezüglich ihrer Stabilität ähnliche Eigenschaften wie die Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide. Als besonders vorteilhaft erweist sich bei der Verwendung der DPP-Farbstoffe, daß ihre Photoreaktionsprodukte farblos sind, wodurch sich kein Nachdunkeln im Farbton einstellt^[7,8,9,10,11].

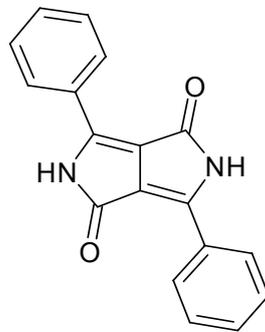


Abb.2 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2**)

Durch Einführen von *tert*-Butylgruppen in die Arylreste der 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]-pyrrole werden ebenfalls leichtlösliche Fluoreszenzfarbstoffe erhalten. Über den Mechanismus einer konformativen Umwandlung nach der Anregung werden Stokes-Shifts bis zu 70 nm bei Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 95% erzielt^[12].

Eine effiziente Synthese der DPP-Farbstoffe - sie wird im theoretischen Teil dieser Arbeit ausführlich behandelt - wurde von A. Iqbal et al. entwickelt^[13,14,15].

Der nicht-alternierende Heterobicyclus der 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]-pyrrole ist ein Lactam-Analogon des nicht aromatischen 8 π -Elektronen-Systems Pentalen (**3**), und weist strukturelle, und demnach auch chemische, Vergleichbarkeiten zu bekannten Farbstoffsystemen auf. So sind im planaren Gerüst der 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]-pyrrole zum Einen indigoide Amid-Bausteine enthalten, zum Anderen weisen die DPP-Farbstoffe eine starke strukturelle Ähnlichkeit zum Isoindolinon-System auf (**4** und **5**). Außerdem lassen sich die DPP-Farbstoffe ebenso als Fünfring-Äquivalente der Epindolindione (**6**) bzw. der Chinacridone (**7**) auffassen, wobei letztere gleichfalls als Pigmentfarben von Bedeutung sind^[13] (siehe Abb. 3).

Gegenüber Farbstoffen für den sichtbaren Bereich, wie z.B. den DPP- und Perylenfarbstoffen, wurden für den unsichtbaren infraroten Bereich erst verhältnismäßig spät Farbstoffsysteme erforscht.

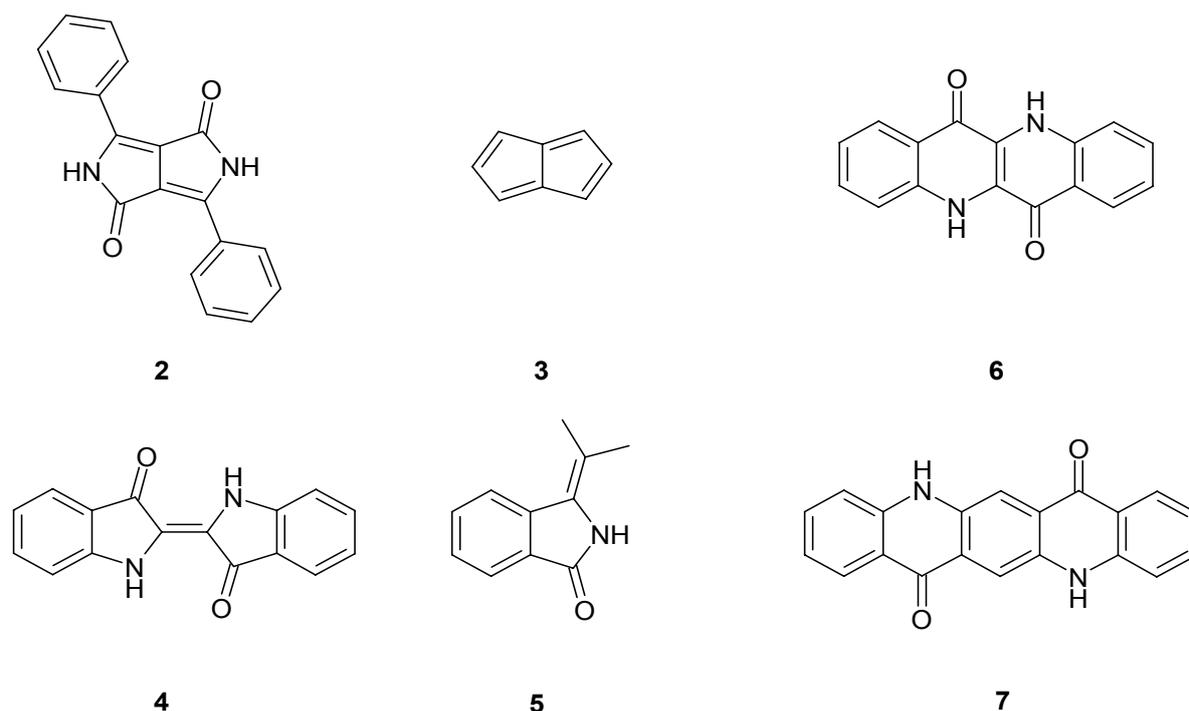


Abb.3 strukturelle Analogen zu den 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]-pyrrolen

Neue Technologien, wie die Entwicklung von NIR-Halbleiterlasern oder optischer Speicher führten in den letzten 15 Jahren zu einem raschen Fortschritt auf diesem Gebiet. NIR-Farbstoffe müssen kleine HOMO-LUMO-Energie-Abstände aufweisen, die bisher überwiegend mit ausgedehnten π -Elektronensystemen realisiert wurden. E. Daltrozzo et al. ^[16] konnte kürzlich zeigen, daß die Kondensation ausreichend löslicher Diaryldiketopyrrolopyrrole mit 2-Heteroarylacetonitrilen einen Zugang zu NIR-Farbstoffen mit einer intensiven NIR-Absorption bei $\lambda_{max} = 731$ nm eröffnet (**8**). Durch Versteifen des vorliegenden Chromophors werden NIR-Fluorophore erhältlich, die bei $\lambda_{max} = 831$ nm Fluoreszenzlicht emittieren (**9**).

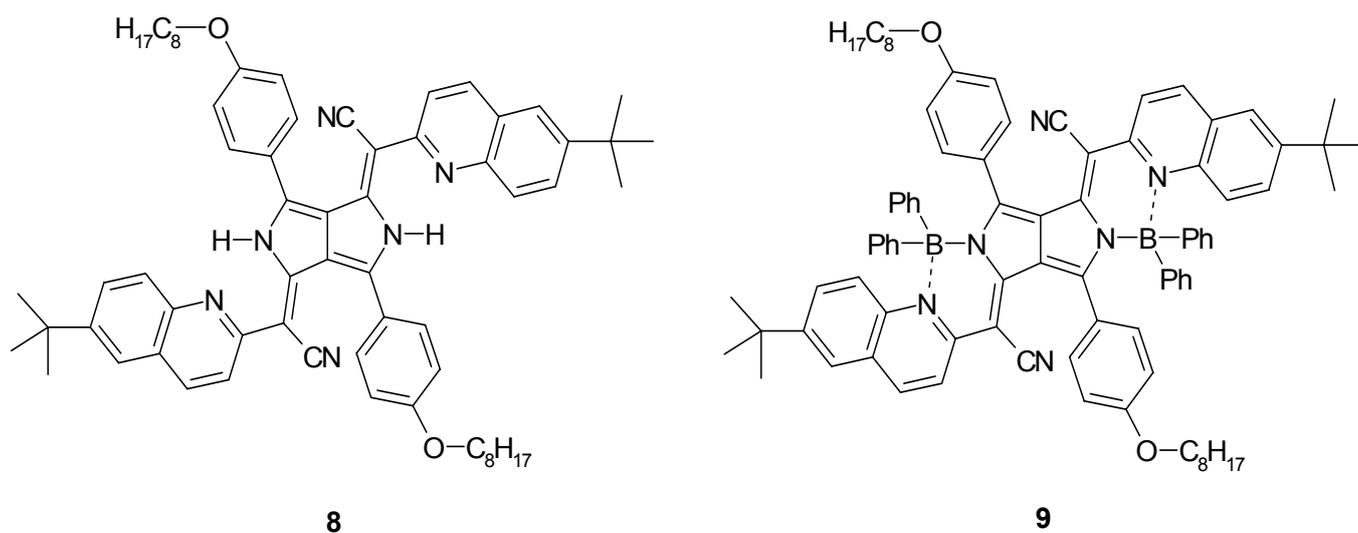


Abb.4 NIR-Farbstoff (**8**) und NIR-Fluoreszenzfarbstoff (**9**) auf Basis eines 1,4-Dihydro-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

Neben diesen meist technisch orientierten Anwendungsmöglichkeiten spielen Farben und Farbstoffe in der Natur, bei Lebewesen und Pflanzen, eine ganz entscheidende Rolle. Das grüne Chlorophyll in den Pflanzen ermöglicht die Photosynthese, der rote Blutfarbstoff Hämoglobin besitzt die Fähigkeit Sauerstoff zu binden und wieder abzugeben. Liegen die gesetzten Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit bei den Farbstoffsystemen der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (**1**) und 1,4-Dihydro-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione (**2**), so ist die Frage, ob es eventuell strukturelle Vorbilder in der Natur gibt, durchaus berechtigt.

Perylenfarbstoffe sind nur synthetisch zugänglich und kommen folglich nicht in der Natur vor. Dennoch ist es möglich für die Perylenfarbstoffe formal strukturelle Beziehungen zu einem Naturstoff zu formulieren. In der bekanntesten Mittsommerpflanze, dem Johanniskraut (lat. *hypericum perforatum*), einem Hartheugewächs (*Hypericaceae*), dient Hypericin (**10**) als Blütenfarbstoff (siehe Abb. **5**).



10

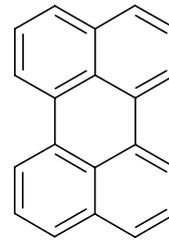


Abb.5 Strukturformeln von Hypericin (**10**)^[17] und Perylen (**11**)^[20]

Hypericin (**10**), ein Naphthodianthron-Derivat, ist ein roter, in Lösung rot fluoreszierender, Farbstoff, der glycosidisch gebunden gelb erscheint ^[18,19]. In das Kohlenstoffgerüst des Hypericins läßt sich formal das Grundgerüst des Perylens (**11**) einfügen, ein im Steinkohlenteer vorkommender polycyclischer Kohlenwasserstoff gelber Farbe, der in Lösung blau fluoresziert, und den chromophoren Grundkörper der Perylenfarbstoffe ausbildet ^[1,2,20,21,22].

DPP-Farbstoffe sind ebenfalls nur synthetisch zugänglich. Eine strukturelle Beziehung zu Verbindungen in der Natur kann allerdings nicht hergeleitet werden.

2. Problemstellung

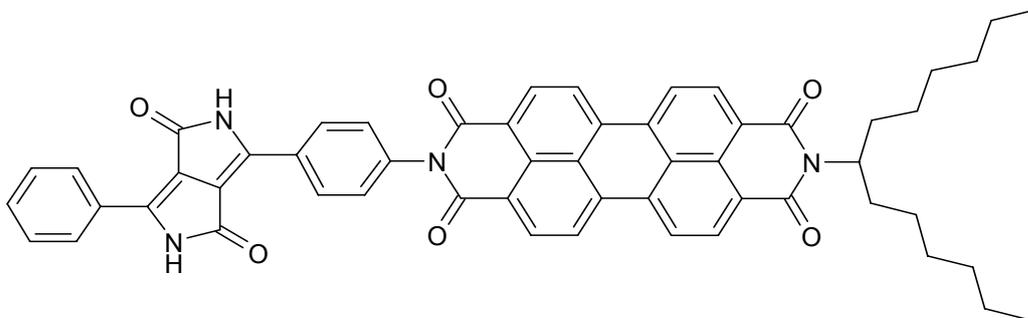
Die Effizienz biologischer Systeme bei der Umwandlung von Sonnenenergie rechtfertigt das nach wie vor große Interesse an der Nachahmung von Lichtsammelsystemen (engl. *light-harvesting-systems*) als Alternative zur gegenwärtigen Deckung des Energiebedarfs über die Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Um die Wechselwirkungen von Lichtsammelsystemen mit Sonnenlicht und die hierbei ablaufenden Energie- und Elektronenübertragungsvorgänge besser verstehen zu können, erweisen sich vereinfachte Modellverbindungen, wie z.B. Bichromophore, als besonders hilfreich.

Bichromophore sind Farbstoffe, die aufgrund von Konjugationsbarrieren über getrennte - und damit entkoppelte - π -Elektronensysteme verfügen.

Als Konjugationsbarrieren können sp^3 -hybridisierte C-Atome oder strukturelle Einheiten mit einer unplanaren Anordnung fungieren.

Die gute Löslichkeit von Perylenbisimiden mit sekundären langkettigen Alkylresten, sowie ihre physikalischen Eigenschaften wie hohe Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 100 %, sollen genutzt werden einen Bichromophor darzustellen, dessen Struktur dadurch vorgegeben ist, daß an ein Perylenbisimid ein 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol über eine C-N-Bindung kovalent gebunden ist. Die betreffende Zielverbindung *N*-(4'-(1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-yl))-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4;9,10-tetracarbonsäurebisimid (**12**) ist in Abb. 6 dargestellt:



12

Abb. 6 Bichromophor aus einem 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol (Donor) und einem Perylenbisimid (Akzeptor) (**12**).

Von einer solchen bichromophoren Verbindung wird erwartet, daß man einen breiten Teil des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums abdecken und nach dem Förster-Mechanismus ^[23] strahlungslos Energie von einem angeregten Chromophor (Energiedonor) auf einen benachbarten Chromophor (Energieakzeptor) mit Hilfe von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen übertragen kann.

Voraussetzung für einen solchen Energietransfer sind u.a. die Überlappung des Fluoreszenzemissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors, sowie ein sehr geringer Abstand zwischen Donor und Akzeptor (<10nm). Dieser Chromophor-Abstand, der sog. Förster-Radius, ist eine wichtige Kenngröße, bei der zu 50% eine strahlungsfreie Energieübertragung auf den Akzeptor erfolgt.

Die Funktion des Energiedonors übernimmt im konzipierten Bichromophor der DPP-Chromophor, die des Energieakzeptors der Chromophor des Perylenbisimids. Die Verknüpfung des Perylenbisimids mit dem 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol erfolgt über eine kovalente C-N-Bindung und einen Phenyl-Spacer als starres System an ein Stickstoff-Atom der Perylen-Einheit. Dies hat den Vorteil, daß sowohl Donor als auch Akzeptor einen Abstand innerhalb des Förster-Radius aufweisen und eine vollständige Entkopplung beider chromophorer Systeme gewährleistet ist. Die Entkopplung ist dadurch gegeben, daß an den Carbonsäureimid-Stickstoffatomen der Perylen-Einheit entsprechend quantenmechanischen Rechnungen Orbitalknoten im HOMO und LUMO vorliegen^[24] und zudem der Phenylring als rigide Struktureinheit aus der Ringebene gedreht werden kann, wodurch dieser nicht mehr mit dem π -Elektronensystem des DPP-Chromophors in Konjugation steht^[12].

Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist also die Darstellung und Untersuchung der obig beschriebenen Zielverbindung. Unter diesem Gesichtspunkt werden im Rahmen dieser Arbeit die folgenden Aspekte bearbeitet:

- Synthese und Charakterisierung von unsymmetrisch substituierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrolen, die mittels *tert*-Butylierung bzw. Halogenierung als in organischen Solventien lösliche Ausgangsmaterialien für Übergangsmetall-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen zur Verfügung stehen.
- Cu-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen von derivatisierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrolen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid. Dabei soll insbesondere eine neue synthetische Methode entwickelt werden, sechsgliedrige Carbonsäureimide Cu-katalysiert mit Arylhalogeniden und verwandten Substanzen zu *N*-substituierten Carbonsäureimiden umzusetzen.
- Optimierung des synthetischen Zugangs zu wichtigen *para*-substituierten Acetophenonen und Aryllactameestern, die für 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole als auch für andere Hochleistungsfarbstoffe wichtige Precursorverbindungen zu deren Aufbau darstellen. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon und das sich daraus aufbauende 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion gelegt.
- Auslotung der Möglichkeiten einer enantioselektiven Addition eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrols als N-Heterocyclus an einen α,β -ungesättigten Aldehyd mittels eines Katalysators auf Basis eines Diarylprolinol-Ethers sowie Untersuchung des möglichen Adduktes.
- Ozonisierung von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“) mit anschließender Ozonolyse und Untersuchung der Spaltprodukte.
- Die Charakterisierung und Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der dargestellten Farbstoffe mit Hilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie. Im Mittelpunkt der Messungen steht dabei die jeweilige Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffs, um Aufschlüsse über die Absorptions- und Emissionseigenschaften und die damit verbundenen Energie- und Elektronenübertragungsvorgänge hinsichtlich des Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) zu erhalten.

3. Theoretischer Teil

3.1 Grundlagen: Allgemeine Synthese und Eigenschaften von 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrolen

Aus historischer Sicht gab es im zurückliegenden 20. Jahrhundert drei wichtige Entdeckungen neuartiger Chromophore, die vorrangig als Pigmente anstatt als Farbstoffe ihre Verwendung gefunden haben:

Die Kupferphthalocyanine in den frühen 1930er Jahren, die Chinacridone in den späten 1950er Jahren und zu guter Letzt die 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]pyrrole zu Anfang der 1980er Jahre. Die 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole stellen damit weltweit das neueste chromophore System unter den Pigmenten dar ^[6].

Die Entdeckung der 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole ist das Ergebnis einer aufmerksamen Literaturrecherche in den Forschungslaboratorien der schweizer Firma Ciba-Geigy. Die Arbeitsgruppe um A. Iqbal und L. Cassar stieß Anfang der 1980er Jahre in einem anderen Zusammenhang auf einen Artikel von D.G. Farnum et al. ^[5,25] aus dem Jahr 1974. D.G. Farnum et al. von der Michigan State University versuchten über eine Reformatsky-Reaktion von Benzonitril (**13**) mit Bromessigsäuremethylester (**14**) ein 2-Azetinon (**15**) darzustellen. Statt des gewünschten Produkts erhielt man in geringen Mengen das 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2**) als einen schwerlöslichen, roten Feststoff mit einem Schmelzpunkt von über 350°C.

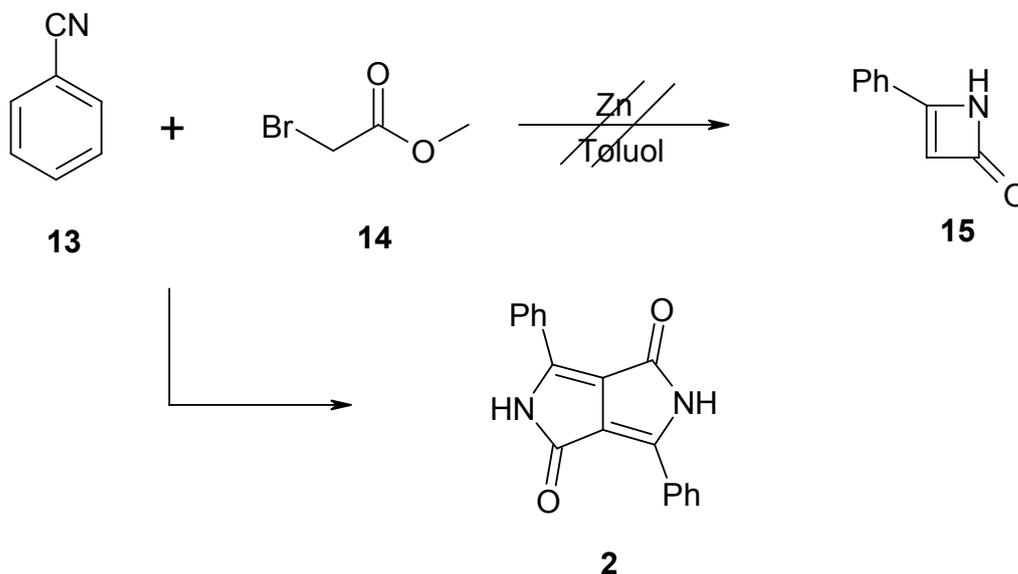


Abb.7 Synthese von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2**) bei der versuchten Darstellung eines Azetins (**15**) nach D.G. Farnum et al.

A. Iqbal und L. Cassar entschieden sich die von D.G. Farnum et al. beschriebene Reaktion zu wiederholen und fanden heraus, daß die als (**2**) formulierte Verbindung alle notwendigen Eigenschaften eines exzellenten Hochleistungspigmentes aufweist. Auf dieser Entdeckung aufbauend entwickelte die Arbeitsgruppe von A. Iqbal seit 1982 ein industrielles Verfahren zur Darstellung verschiedener Pigmente, die auf dem Grundkörper der 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole beruhen ^[13,14,15].

Im Originalartikel von D.G. Farnum et al. wurde davon ausgegangen, daß das sich aus Benzimidazol und Bromessigsäuremethylester bildende Reformatsky-Addukt (**16a**), das Zink-Salz des β -Aminozimtsäureesters (**16**), einer oxidativen Dimerisierung zum 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole (**2**) unterwirft.

Reaktionsmechanistische Untersuchungen von Iqbal et al. bewiesen allerdings, daß die Bildungsreaktion von (**2**) über den sog. „lactam pathway“ abläuft^[13].

Das tautomere Reformatsky-Addukt (**16b**) reagiert demnach zuerst mit einem zweiten Äquivalent Bromessigsäureester, der intermediär resultierende Bernsteinsäureester (**17**) cyclisiert sodann zu einem Aryllactamester (**18**), aus dessen Kondensation mit Benzimidazol und nachfolgender Cyclisierung das 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2**) entsteht:

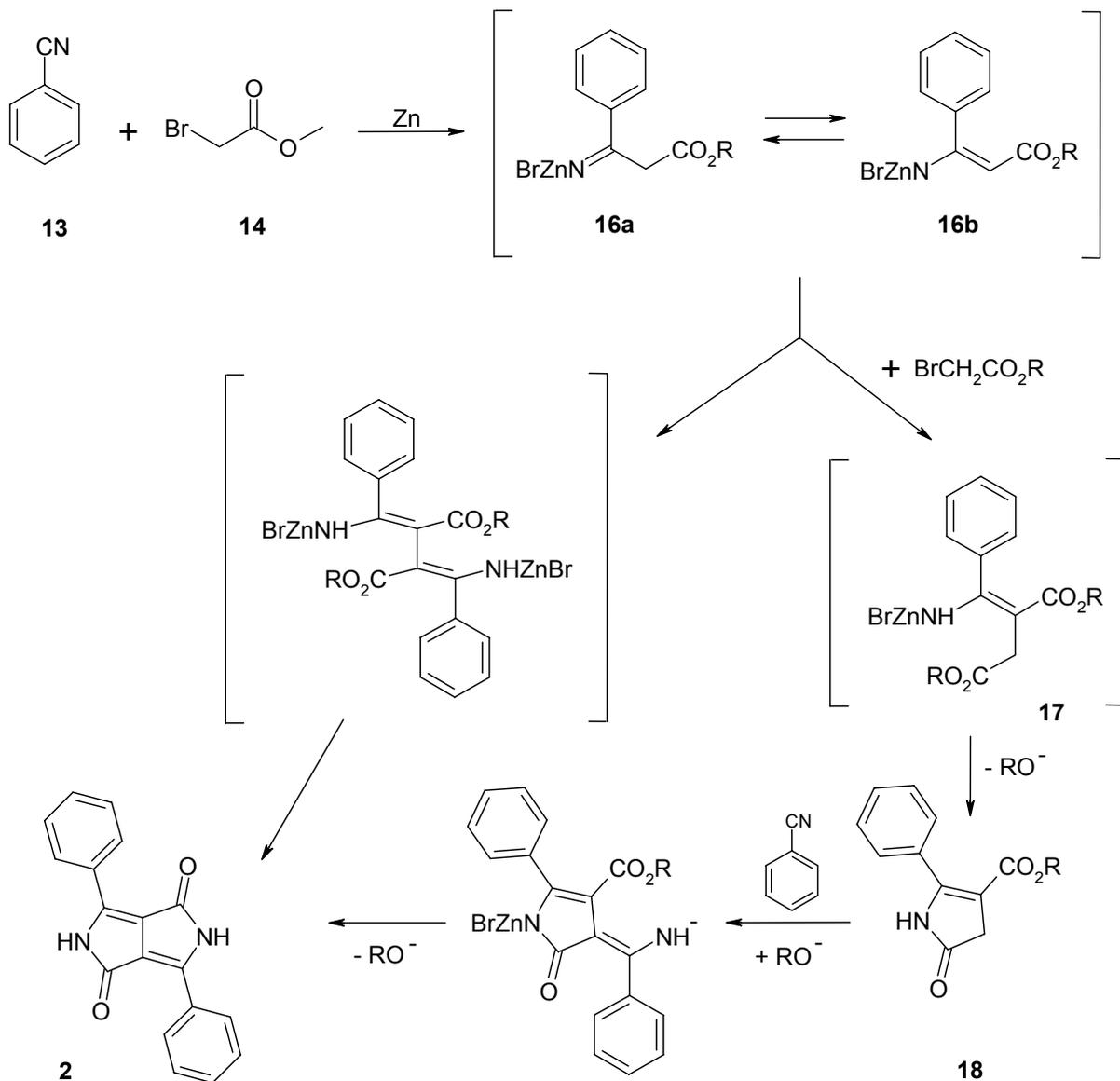


Abb.8 Reaktionsmechanismus zur Entstehung des Diketopyrrolopyrrols (**2**)

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus zur Bildungsreaktion der DPP Farbstoffe war der Ausgangspunkt zur Verbesserung ihrer Synthese, zumal die Ausbeuten oft unbefriedigend waren.

Wesentlich höhere Ausbeuten an DPP Farbstoff (**2**) können nach A. Iqbal et al. erzielt werden, wenn Benzonitril unter Basenkatalyse (Natrium-*tert*-amylat) mit Bernsteinsäurediestern in *tert*-Amylalkohol in einer Variante der Stobbe-Reaktion kondensiert wird^[14]. Dieses elegante Syntheseverfahren ermöglicht den Zugang zu symmetrisch substituierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrolen, insbesondere im industriellen Maßstab:

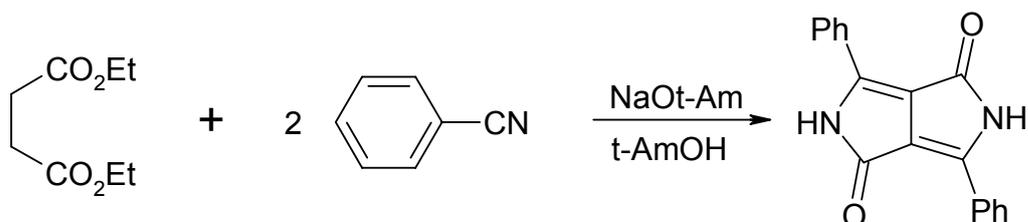


Abb.9 Synthese des 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrols (**2**) nach A. Iqbal

Eine Möglichkeit zur Darstellung unsymmetrisch substituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole besteht im sukzessiven Aufbau des Chromophors (**Abb.10**)^[15].

Das Acetophenon (**19**) wird mit einem Kohlen säureester zu einem Benzoylessigsäureester (**20**) kondensiert, welcher dann mit Chloressigsäurealkylester zum Benzoylbernsteinsäurediester (**21**) umgesetzt wird.

Durch anschließende Cyclisierung mit Ammoniumacetat resultiert der Aryllactamester (**20**), ein α -Pyrrolinon^[26]. Dieses Zwischenprodukt ist das gemeinsame Ausgangsmaterial für die Synthese unsymmetrisch substituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole. Der zweite Pyrrolring wird wiederum über die Umsetzung mit verschiedenen substituierten Benzonitrilen in Gegenwart von Natrium-*tert*-amylat in *tert*-Amylalkohol aufgebaut (siehe Abb. 8).

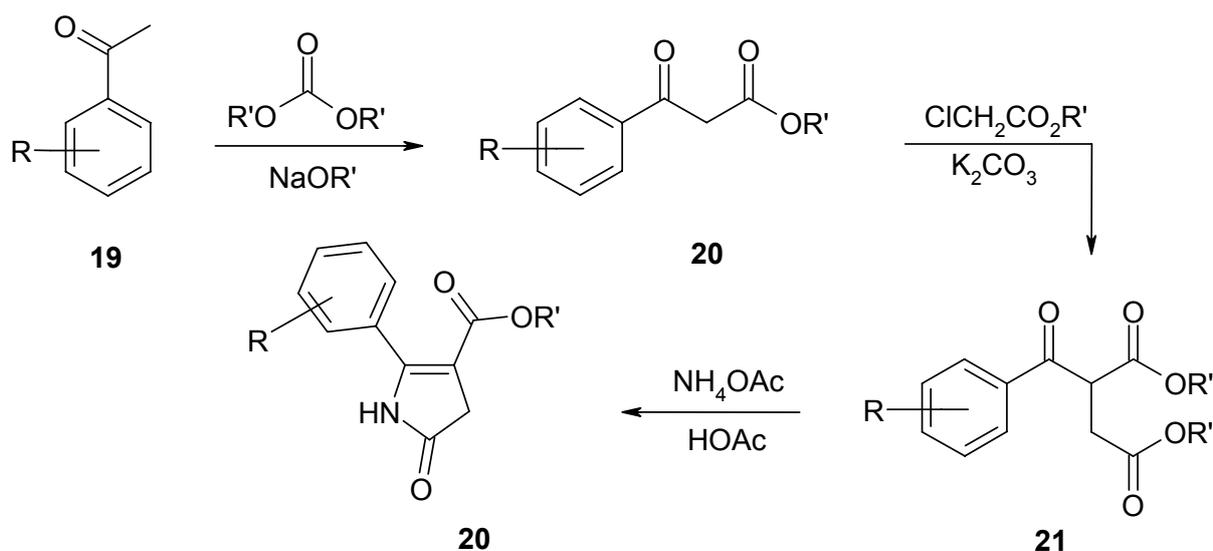


Abb.10 Synthese des Aryllactamesters (**20**), Ausgangsmaterial für die Darstellung Unsymmetrisch substituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole

Physikalische Eigenschaften und Verwendung von DPP-Farbstoffen

DPP-Farbstoffe, wie das 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2**), haben, wie einleitend erwähnt, genau die Eigenschaften, die ein kommerziell verwertbares Hochleistungspigment aufweisen muß:

- Es zeichnet sich durch einen hohen Schmelzpunkt aus ($>350^{\circ}\text{C}$) und ist damit für eine Kohlenwasserstoffverbindung äußerst thermostabil.
- Als Pigment ist es in seinen Anwendungsmedien naturgemäß sehr schwerlöslich.
- Aufgrund ihrer schmalen Absorptionsbanden und relativ großen Absorptionskoeffizienten im Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums stellen sie farbstarke, brillante Pigmente dar, mit dem Vorteil, daß die Photoreaktionsprodukte der DPP-Farbstoffe farblos sind, wodurch sich trotz langanhaltendem Aussetzen von Sonnenlicht über mehrere Jahre kein Nachdunkeln im Farbton einstellt.
- DPP-Farbstoffe erweisen sich als untoxisch und dienen somit als Ersatz für toxische anorganische Pigmente wie z.B. Cadmiumselenid (CdS), was einen beträchtlichen Vorteil in der Emissionsproblematik von Verbrennungsprozessen darstellt.

Damit sind 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole einer großen Einsatzbreite unterworfen, und werden daher vorrangig als Pigment in der Automobilindustrie („Ferrari-Rot“), zum Anfärben von Kunststoffen oder in optischen Anwendungen wie OLEDs oder optischen Filtern verwendet.

UV/VIS- und Fluoreszenzspektren der 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]pyrrole

Um sich mit den Farbeigenschaften der DPP-Farbstoffe eingehender zu beschäftigen, muß zuerst die Frage beantwortet werden, warum Verbindung (**2**) überhaupt Rot erscheint:

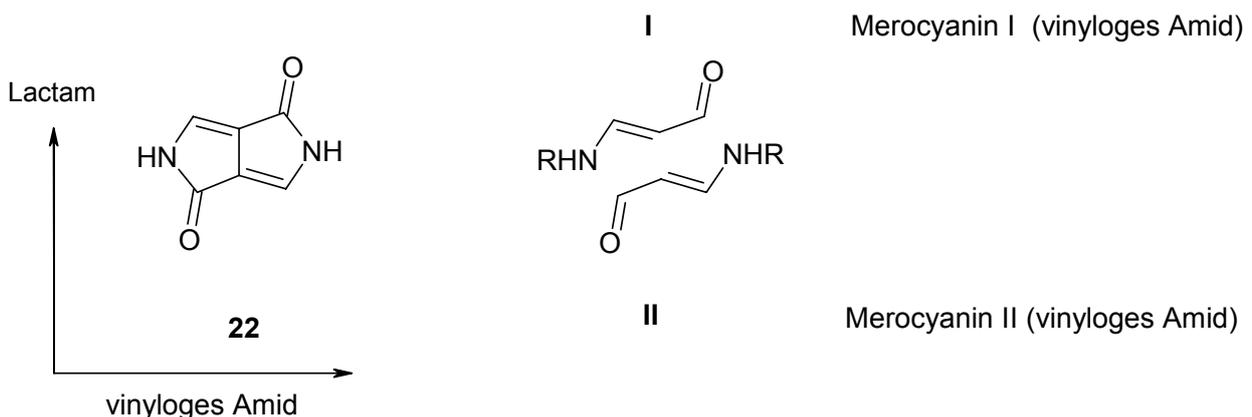


Abb.11 1,4-Dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion, der DPP-Grundchromophor (**22**), und seine farbgebenden Merocyanin-Substrukturen (**I** bzw. **II**)

Im nicht-alternierenden Heterobicyclus des 1,4-Dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dions, dem DPP-Grundchromophor (**22**), handelt es sich um ein Lactam in zweifacher Hinsicht. Neben einer simplen Lactamstruktur dieses planaren Grundgerüsts, findet sich längsseits dazu ein vinyloges Amid mit einer Donor-Akzeptor-Funktion, eine Merocyanin-Substruktur, welche dafür verantwortlich ist, daß der DPP-

Grundchromophor (**22**) im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert. Eine Merocyanin-Einheit (I bzw. II) mit einer π -Bindung absorbiert für sich genommen im UV-Bereich bei ca. 280 nm ^[6]. Da im vorliegenden planaren Heterobicyclus zwei Merocyanin-Einheiten gegeneinander kovalent miteinander verknüpft und damit elektronisch gekoppelt sind, verlängert sich das farbtragende System und der DPP-Grundchromophor absorbiert bathochrom verschoben im VIS-Bereich bei 420 nm, das 1,4-Dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**22**) erscheint damit gelb ^[13].

Das 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2**) erscheint als Feststoff dagegen rot. Diese bathochrome Verschiebung beruht auf intermolekularen Wechselwirkungen im Kristallgitter:

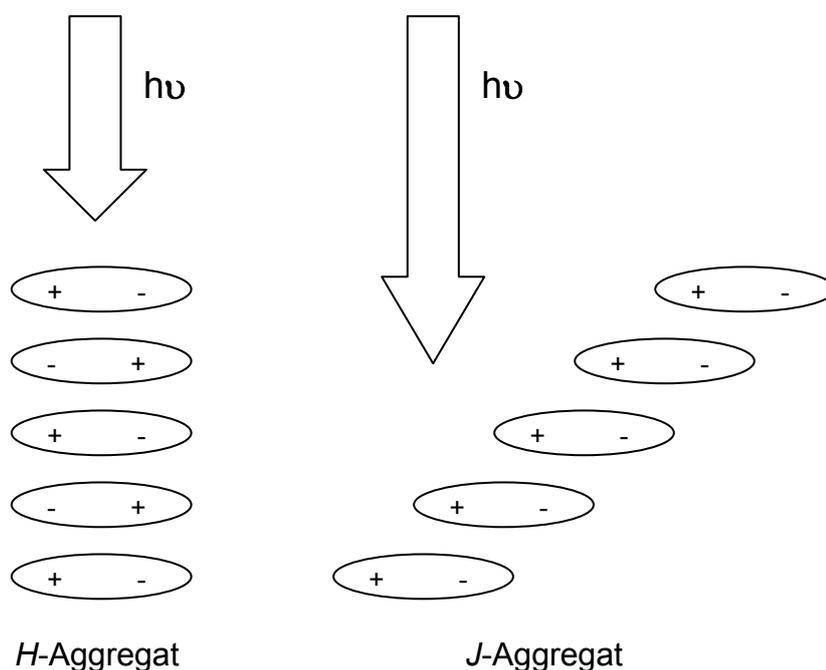


Abb.12 Aggregationsmöglichkeiten von Chromophoren:
H-Aggregat (lineare Staffelung), *J*-Aggregat (versetzte Staffelung)

Die Aggregation der Chromophore führt zur Wechselwirkung der π -Systeme untereinander. Die Chromophore können sich zum einen stapeln (siehe Abb. 12 links), zum anderen versetzt anordnen. Die π -Elektronen schwingen nun - analog zur Vorstellung des Teilchens im Kasten - im planaren Grundgerüst des Chromophors hin und her. Die dazugehörige Schwingungsamplitude und die willkürlich gewählten Vorzeichen der entsprechenden Wellenfunktion sind hierbei in obiger Abb. 12 mittels einer Ellipse symbolisiert. Im Fall der Stapelung kommen sich die π -Elektronen beim Durchschwingen einander so nah, daß sie sich elektrostatisch abstoßen. Das vorliegende System nimmt einen energiereicheren Zustand ein, es kommt zu einem größeren HOMO-LUMO-Abstand und folglich zu einer hypsochromen Verschiebung, weswegen diese Form der Stapelung als *H*-Aggregat bezeichnet wird ^[27,28]. Im Fall der versetzten Staffelung schwingen die π -Elektronen hingegen in Phase. Das vorliegende System nimmt einen energieärmeren Zustand ein, es kommt zu einem kleineren HOMO-LUMO-Abstand und folglich zu einer bathochromen Verschiebung (*J*-Aggregat, nach E. Jelly, Eastman Kodak Comp., Rochester, USA).

Das *H*-Aggregat weist keine Fluoreszenz auf, da aufgrund der antiparallelen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der π -Systeme untereinander nur ein sehr schwaches Übergangsdipolmoment resultiert. Das *J*-Aggregat hingegen weist Fluoreszenz auf, da hier parallele Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der π -Systeme vorliegen und der Chromophor sein Dipolmoment beibehält [27,29].

Das 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**2**) erscheint also aufgrund einer im Kristallgitter bevorzugt vollzogenen *J*-Aggregation rot. In der Literatur wird die von den 1,4-Dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionen bevorzugt versetzt eingenommene Staffelung („head-to-tail arrangement“) damit begründet, daß sich im Kristallgitter Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den freien Lactam-Wasserstoffatomen und den Carbonyl-Sauerstoffatomen benachbarter DPP-Moleküle ausbilden können. Hierdurch kommt es zu einer erhöhten Elektronendichte im DPP-Grundchromophor und somit zu einem kleineren HOMO-LUMO-Abstand, was ebenso eine bathochrome Verschiebung im Absorptionsverhalten des Pigments nach sich zieht [30,31].

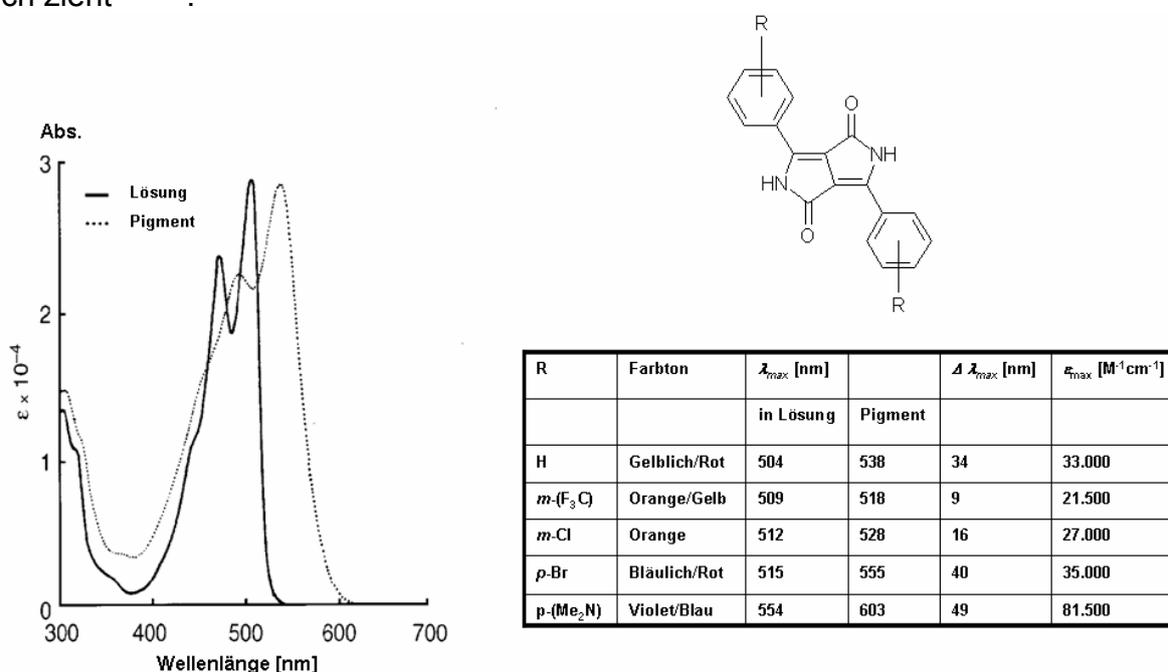


Abb.13 links: UV/VIS-Spektrum von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**2**) gelöst in DMSO sowie als Pigment
rechts: Bathochrome Verschiebung zwischen gelösten und festen DPP-Farbstoffen (der Farbton beschreibt PVC pigmentiert mit 0.2 % DPP-Farbstoff, λ_{max} wurde in *N*-Methylpyrrolidon gemessen)

Wie in der obigen Tabelle ersichtlich (Abb. 13, rechts), liegt eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im festen Zustand im Vergleich zum Absorptionsmaximum im gelösten Zustand vor. Dieses Phänomen zeichnet alle DPP-Farbstoffe aus. Die Absorptionsmaxima von substituierten 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionen in der Festphase variieren als Funktion der Natur und Position des entsprechenden Substituenten R an den Phenylgruppen und der damit einhergehenden Anordnung im Kristallgitter. Hierbei führt in der Regel eine *m,m'*-Substitution oftmals zu hypsochromen Verschiebungen, während eine *p,p'*-Substitution zu bathochromen Verschiebungen führt (*para*-Effekt) [9].

Chemische Reaktivität der 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole

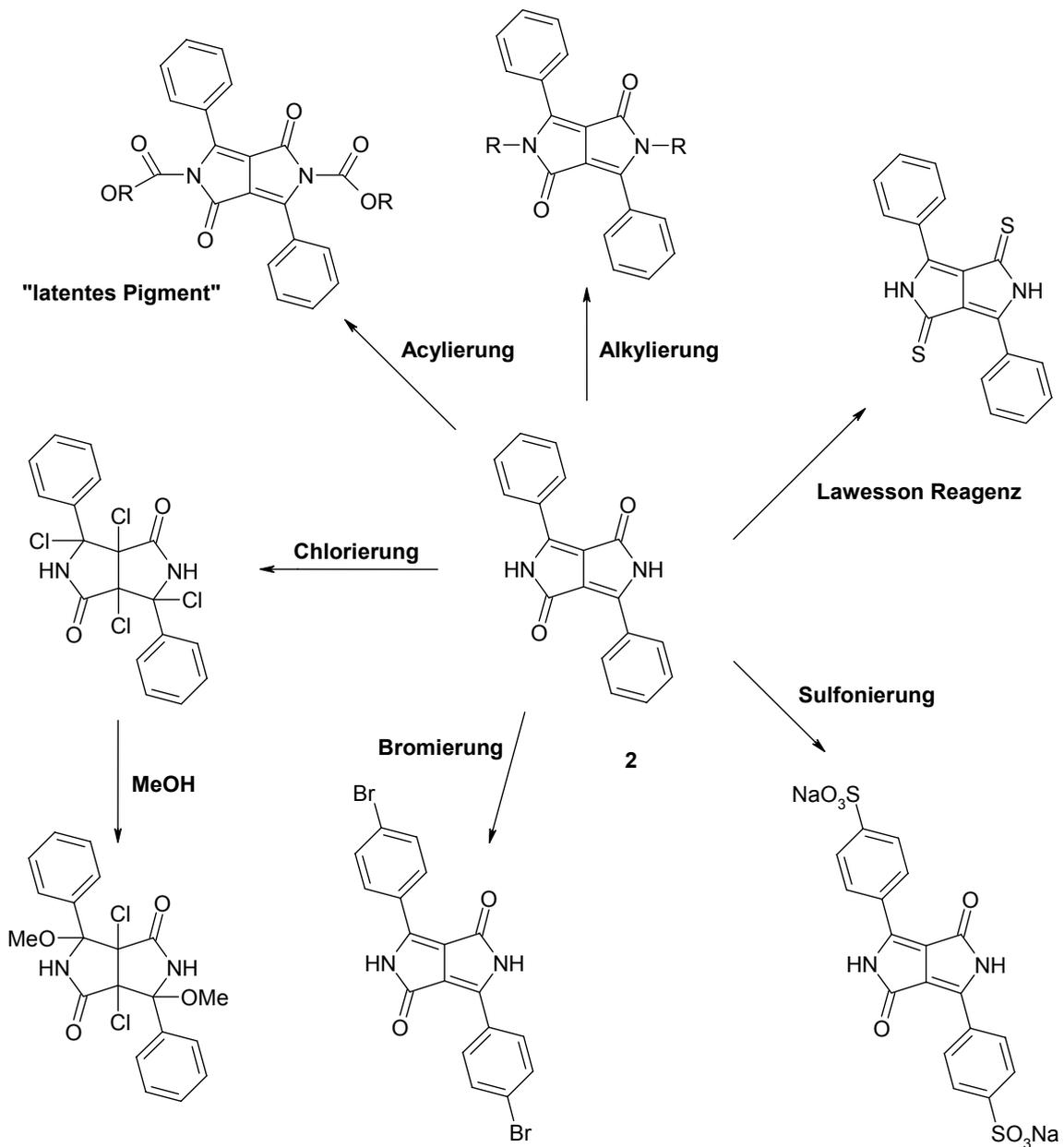


Abb.14 Übersicht über die chemische Reaktivität von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2**)

Die Begutachtung der chemischen Reaktivität der 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole liefert zum einen Informationen über die Stabilität des DPP-Grundchromophors, zum anderen erleichtert dieses Basiswissen den synthetischen Zugang zu speziell funktionalisierten DPP-Farbstoffen.

Die Struktur des 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]pyrrols (**2**) läßt mehrere Reaktionszentren erkennen. Während an den Phenylringen elektrophile Substitutionen am Aromaten ($S_{E,Ar}$) bzw. an substituierten Phenylringen nukleophile Substitutionen am Aromaten ($S_{N,Ar}$) durchgeführt werden können, weist der bicyclische DPP-Grundchromophor, bei dem alle Atome sp^2 -hybridisiert sind, drei unterschiedliche Reaktionszentren auf, C=C-Doppelbindung, Carbonylgruppe und NH-Gruppe, die allesamt chemisch umgewandelt werden können^[13].

Die Sulfonierung des 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dions (**2**) gelingt mit rauchender Schwefelsäure unter milden Bedingungen und liefert durch jeweilige *para*-Substitution am Phenylring die entsprechende Disulfonsäure, welche leicht in die entsprechenden Alkali- und Erdalkalisalze überführt werden kann ^[13].

Die Halogenierung von (**2**) verläuft hingegen weniger eindeutig, so führt die Chlorierung zum vollständigen Angriff an den C=C-Doppelbindungen des DPP-Grundgerüsts, was in Analogie zu beschriebenen Halogenierungsreaktionen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen steht ^[32,33]. Im entstandenen Chloraddukt werden die zur Carbonylgruppe in β -Position stehenden Cl-Atome in Anwesenheit von Methanol irreversibel ausgetauscht und in den Diether überführt. Im Gegensatz zur Chlorierung führt die Bromierung von (**2**) zur Bildung von aromatisch *para*-substituierten Produkten ^[13].

Die Carbonylgruppen von (**2**) lassen sich sowohl mit Phosphorpentasulfid (P₄S₁₀) als auch mit Lawessons Reagenz in die entsprechende Thiocarbonylverbindung problemlos überführen ^[13].

Die Alkylierung des DPP-Grundgerüsts durch Alkylhalogenide oder Alkylsulfonate liefert ausschließlich die *N*-substituierten Produkte. Die durch die Alkylierung verhinderte Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen im kristallinen Zustand führt zu einer äußerst signifikanten Erhöhung der Löslichkeit in organischen Solventien (so erhöht sich z.B. die Löslichkeit des *N,N*-dimethylierten Produktes von (**2**) in DMF bei 25°C um den Faktor 30 im Vergleich zum Ausgangsmaterial). Die meisten *N*-substituierten DPP-Farbstoffe fluoreszieren stark und weisen große Stokes-Shifts von bis zu 70 nm sowie Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 95 % auf ^[13,34].

Sterisch anspruchsvolle *N*-Substituenten können ebenso an das DPP-Grundgerüst gebunden werden. Mittels Addition von Di-*tert*-butyldicarbonat in Gegenwart von 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) lassen sich 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione in guten Ausbeuten in die entsprechenden Carbamate überführen, die sich im Solvations- und Fluoreszenzverhalten wie *N*-alkylierte DPP-Farbstoffe verhalten. Interessanterweise lassen sich diese *tert*-butyloxycarbonylierten Verbindungen - ganz gleich ob als Pulver, in Lösung oder als Polymerdispersion - durch thermische Eliminierung von Kohlendioxid (CO₂) und Isobutylen bei Temperaturen über 150°C leicht in das Ausgangspigment zurücküberführen. Abhängig vom Substrat und den experimentellen Bedingungen ist es daher möglich homogen verteilte Pigment-Nanopartikel zu erzeugen, weswegen man in diesem Zusammenhang die erzeugten DPP-Carbamate auch als „latente Pigmente“ bezeichnet ^[9,35,36].

In Bezug auf die chemische Reaktivität darf das Säure-Base-Verhalten ebenso wenig unerwähnt bleiben. So sind 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]pyrrole im sauren Medium stabil, in basischem Medium wird das DPP-Grundgerüst angegriffen, die DPP-Farbstoffe sind somit nicht „waschmaschinenfest“. Die chemischen Vorgänge der baseninduzierten Abbaureaktionen sind allerdings noch nicht vollständig erforscht ^[37].

Abschließend ist zu fragen wie sich ein 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol (**2**) gegenüber Ozon (O₃) chemisch verhält und welche Spaltprodukte nach einer Ozonolyse zu erwarten sind. Diese Frage soll hier geklärt werden (siehe Abschnitt 3.9).

3.2 Nomenklatur

Die Nomenklatur komplex gebauter Moleküle wie die der Perylenfarbstoffe ist problematisch, da sie für stark verschachtelte Heterocyclusen nicht vorgesehen ist. Es werden deshalb hier zum Teil Abkürzungen verwendet. Nach IUPAC lassen sich für derartige Moleküle - wenn überhaupt eindeutig - nur extrem mühsam Namen finden: die einfachen Perylenfarbstoffe werden dort nach dem größten im Molekül vorhandenen Stammheterocyclus, also als Isochinoline benannt. Das ist zwar systematisch schlüssig, wird aber sogar bei CAS nicht immer richtig und logisch angewandt. In der Primärliteratur hingegen werden die Perylenfarbstoffe durchgängig als Perylenderivate betrachtet und als Perylenbisimide benannt. Diese Nomenklatur wird deshalb auch in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Die Nomenklatur der 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]-pyrrole wird durch das Hantzsch-Widman-System klar definiert. Allerdings wird die Benennung der einzelnen Verbindungen mit zunehmender Substitution ebenso mühsam und abstrakt. So hat sich im Verlauf der experimentellen Arbeiten eine Schreibweise der DPP-Farbstoffe als günstig erwiesen, die ähnlich dem Prototyp der in organischen Solventien löslichen Perylenbisimide, dem *N,N'*-Di-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebismid, und seiner gängigen Bezeichnung „S-13“, eine einfache und eindeutige Zuordnung ermöglicht.

Ausgehend von der in der Problemstellung angegebenen Substitution der DPP-Farbstoffe, also der 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dione, in *para*-Position der Phenylgruppen, wird für den Prototyp 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**2**) folgende abkürzende Schreibweise verwendet: „DPP(H/H)“. Die Bezeichnung in der Klammer drückt aus, daß an den *para*-Positionen der beiden Phenylgruppen Wasserstoffatome gebunden sind, der Schrägstrich symbolisiert den DPP-Grundchromophor.

Die Schreibweise „DPP(H/Br)“ bezeichnet demnach den unsymmetrisch substituierten DPP-Farbstoff 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**96**), in der an einer *para*-Position ein H-Atom durch ein Br-Atom ausgetauscht worden ist. Die Schreibweise „DPP(Br/*tert*-Butyl)“ bezeichnet dann entsprechend Verbindung (**98**), also das 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion.

Werden zusätzlich an den Lactam-Stickstoffatomen von „DPP(H/Br)“ die freien H-Atome durch eine *N*-Mono- und *N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonylierung bzw. *N*-Mono- und *N,N*-Dihexylierung substituiert, so wird für die entsprechenden Verbindungen (**113,112** bzw. **107, 104**) die Schreibweise „DPP(H/Br)Boc1“, „DPP(H/Br)Boc2“ bzw. „DPP(H/Br)Hex1“ und „DPP(H/Br)Hex2“ gewählt.

Zum besseren Verständnis und um Mißverständnissen vorzubeugen, sind im Text und unter den Formelzeichnungen die vollständigen Namen zusätzlich aufgeführt. Die abkürzende Schreibweise wird lediglich der Übersichtlichkeit halber bei tabellarischen Auflistungen und graphischen Abbildungen verwendet.

3.3 Synthesestrategie

Ausgangslage

Als Ausgangspunkt für die Darstellung neuer unsymmetrisch substituierter DPP-Farbstoffe dient das bereits unter 3.1 erwähnte Verfahren von A. Iqbal et al. ^[13,15], wonach man die entsprechenden 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole durch Umsetzung eines α -Pyrrolinons mit aromatischen Nitrilen in Gegenwart von Natrium-*tert*-amylat in *tert*-Amylalkohol erhält.

An Hand vorangegangener Arbeiten ^[38] kann man kaum erwarten die Zielverbindung (**12**) durch Kondensationen vorstrukturierter Edukte zu synthetisieren, da derartige Umsetzungen üblicherweise nicht erfolgreich verlaufen:

Um die gewünschte Zielverbindung (**12**) über diesen Reaktionstyp zu erhalten wurde ursprünglich versucht den Aryllactamester (**23**) mit dem entsprechenden Nitril (**24**) zur Reaktion zu bringen, das sich unter den gegebenen basischen Bedingungen allerdings als inert erwies ^[38].

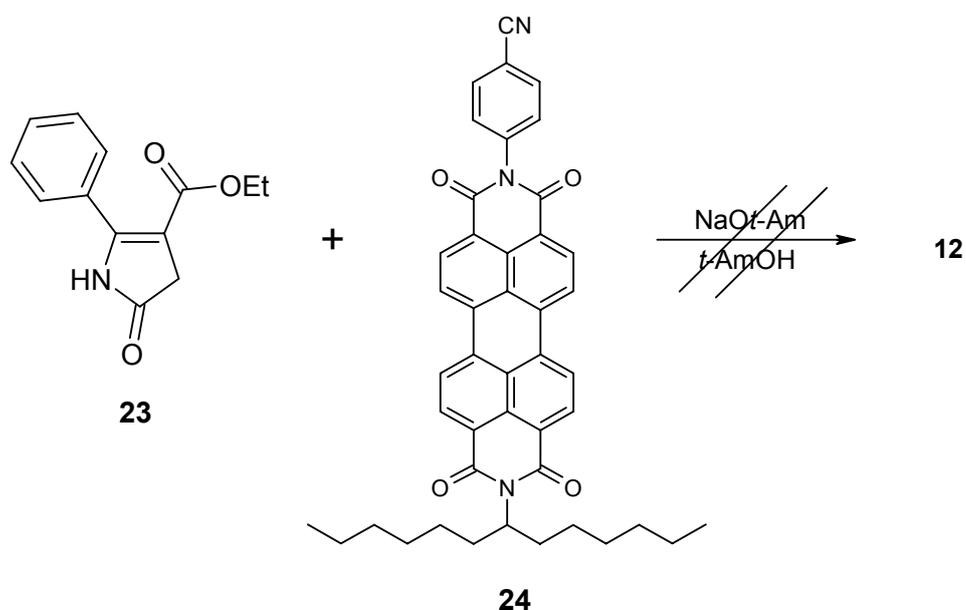


Abb.15 Versuch der Umsetzung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-cyanophenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**24**) mit Aryllactamester (**23**)

Desweiteren wurde versucht, nicht ein Nitril in einen Aryllactamester einzukondensieren, sondern einen DPP-Farbstoff mit einer Amino-Gruppe in ein Perylenmonoanhydrid. Da in diesem Fall zur Synthese der entsprechenden Perylenfarbstoffe in Imidazol hohe Reaktionstemperaturen erforderlich sind, und Amine ohnehin leicht von den Reaktionsmedien angegriffen werden, ist mit zahlreichen Nebenreaktionen des betreffenden Amins zu rechnen. Eine Möglichkeit, reaktive Amine für Kondensationen in Anhydride zu stabilisieren, ist die Umwandlung der Amine in die entsprechenden Formamide nach H. Langhals und J. Lindner ^[39].

Deshalb wurde der Versuch unternommen, einen DPP-Farbstoff mit einer Formamid-Gruppe (**25**) in Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-monoanhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**26**) einzukondensieren.

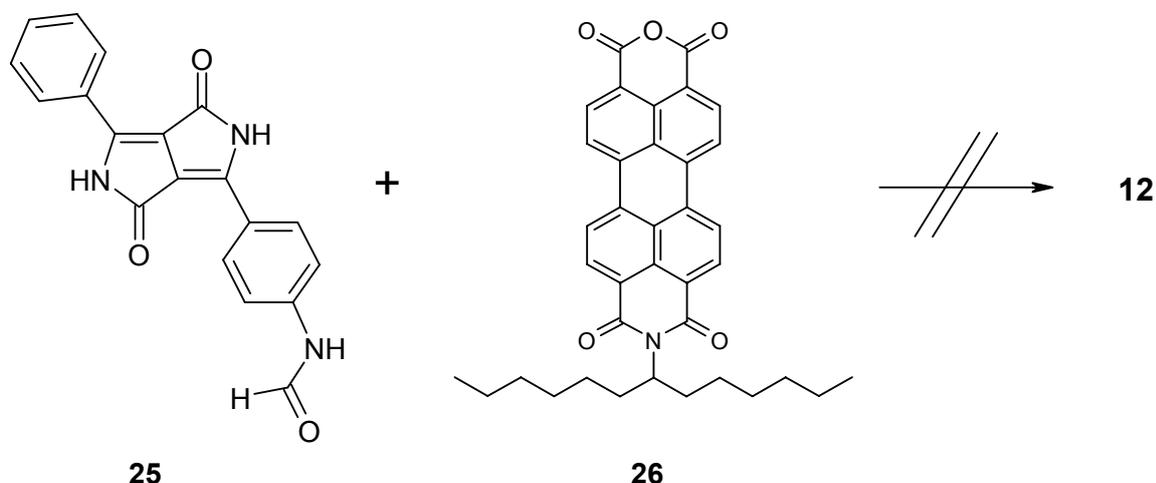


Abb.16 Versuch der Umsetzung von 1,4-Dihydro-3-(4'-Formamidylphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**25**) mit Perylenmonoanhydrid (**26**)

Eine erfolgreiche Umsetzung wurde allerdings ebenso wenig beobachtet ^[38].

Konzept für eine neue Syntheseroute

C(Aryl)-N-Bindungen finden sich als chemische Substrukturen in einer mannigfaltigen Anzahl an Substanzen mit viel versprechendem biologischem Potential ^[40,41] bzw. interessantem Absorptions- und Emissionsverhalten wieder ^[27].

C(Aryl)-Carbonsäureimid-Verknüpfungen finden sich in vielen Verbindungen wieder, die wichtige Materialien für wissenschaftliche und industrielle Anwendungen darstellen, wie z.B. organische Halbleiter, OLEDs, Fluoreszenzmarker - oder Farbstoffe ^[42,27]. Viele dieser komplex gebauten Moleküle sind eine synthetische Herausforderung. C(Aryl)-Imid-Strukturen sind aus unterschiedlichen Komponenten unter Bedingungen herzustellen, die funktionelle bzw. chromophore Gruppen bei der Reaktion nicht angreifen. N-Aryl-Imidbindungen werden häufig mittels Kondensation eines aromatischenamins in ein freies Anhydrid bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten erhalten. Problematisch ist hier eine Luftempfindlichkeit der Amine sowie die Unlöslichkeit und Hydrolyseanfälligkeit der entsprechenden Anhydride als Ausgangsmaterialien.

Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen haben die organische Synthese über die letzten Jahrzehnte revolutioniert. So hat es auch insbesondere auf dem Gebiet der Übergangsmetall-katalysierten C-N-Kreuzkupplungen durch Buchwald und Hartwig ^[43-45] große Fortschritte gegeben.

Hier sollen Kupfer-vermittelte C(Aryl)-N-Verknüpfungen wegen ihrer breiten Anwendbarkeit ^[46] ausprobiert werden. In dieser Hinsicht stellt der Einsatz von Kupfer eine gute Ergänzung zu Palladium-vermittelten Arylierungsreaktionen dar, zumal Kupfer im Vergleich zu Palladium kostengünstiger als auch biologisch weniger bedenklicher ist, und sich im Aufarbeitungsprozess problemlos elektrolytisch abtrennen lässt, was wichtige Entscheidungskriterien für eine industrielle Produktion darstellt ^[47,48].

1973 berichteten R.G.R. Bacon und A. Karim^[49] von einer Kupfer(I)-iodid-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplung von substituierten Phenylhalogeniden und Kaliumphthalimid (**27**) zu arylsubstituierten N-Phenylphthalimiden (**28**). S. Ebine und S. Akabori^[50] berichteten einige Jahre später von einem gleichermaßen effizienten Darstellungsverfahren von N-Phenylphthalimid (**30**) aus Phenylhalogeniden und Phthalimid (**29**) mittels Kupfer(I)oxid, mit einer Ausbeute von mehr als 90 %.

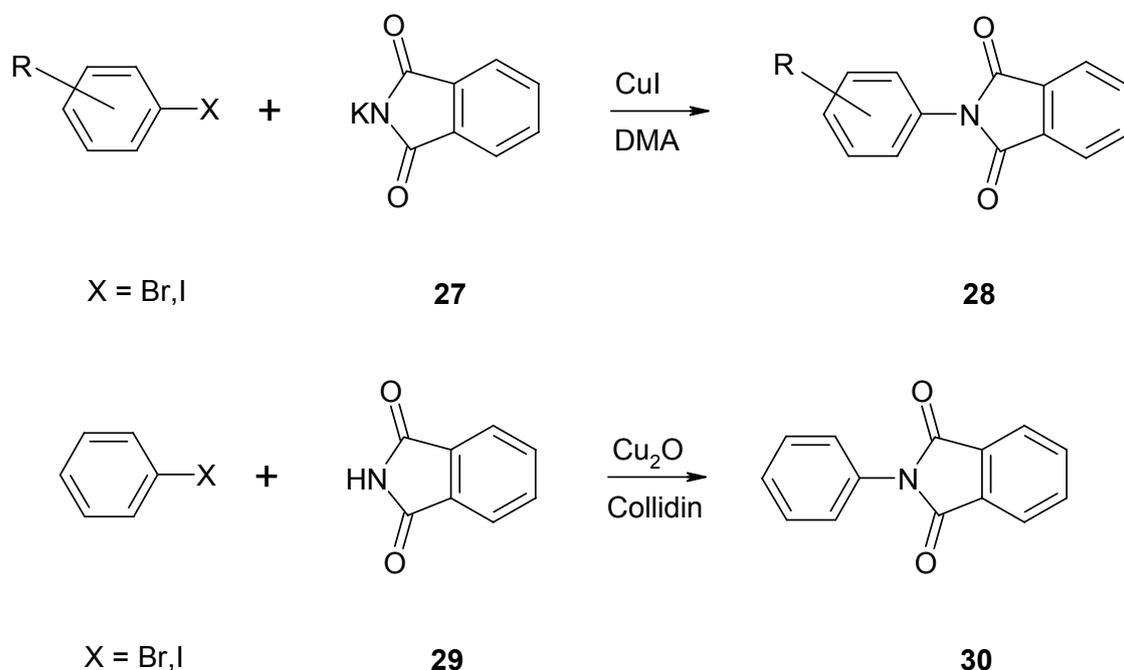


Abb.17 Kupfer(I)-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen nach R.G.R. Bacon^[49] sowie S. Ebine und S. Akabori^[50]

Schematisch eröffnet die obige Kupfer(I)-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktion also die Möglichkeit die gewünschte Zielverbindung (**12**) in einer entsprechenden Umsetzung zwischen derivatisierten 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-c]pyrrolen (**31**) und N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) zu erhalten (siehe Abb. **18**).

Für den Einsatz als C(Aryl)-N-Kupplungskomponente werden daher unsymmetrisch substituierte DPP-Farbstoffe benötigt, die mittels *tert*-Butylierung^[12] bzw. Halogenierung als in organischen Solventien lösliche Ausgangsmaterialien zur Verfügung stehen müssen. Entsprechend der in der Problemstellung angegebenen Substitution der DPP-Farbstoffe in *para*-Position der Phenylgruppen, wird ein Halogenatom (Br,I) als Ankerfunktion für die C(Aryl)-N-Kupplungsreaktion verwendet. Durch die Einführung von *tert*-Butylgruppen an die zweite Phenylgruppe des 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrols (**31**) soll nach H. Langhals und T. Potrawa^[12] die notwendige Löslichkeit um bis zu fünf Zehnerpotenzen erhöht werden.

Desweiteren soll das neue Synthesekonzept auf sechsgliedrige Carbonsäureimide übertragen werden.

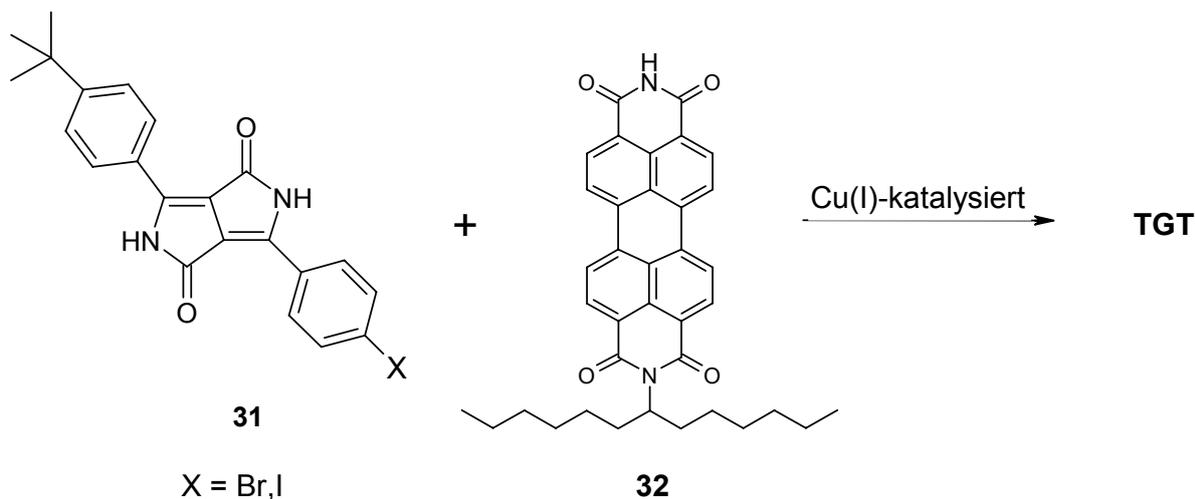


Abb.18 Synthesestrategie für die Cu(I)-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktion zur Darstellung der Zielverbindung (TGT)

3.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.4.1 Darstellung *para*-substituierter Aryllactamester

Wie eingangs in 3.1 erwähnt lassen sich *para*-substituierte Aryllactamester wie aus Abb. 19 zu ersehen folgendermaßen darstellen:

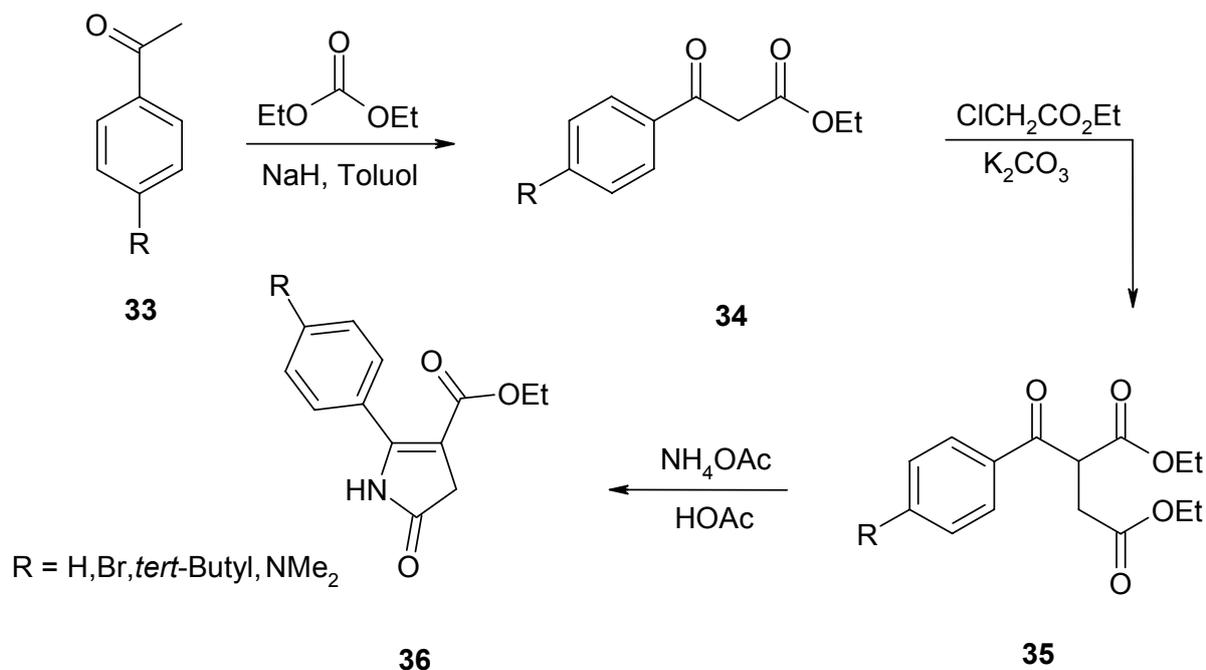


Abb.19 Synthese *para*-substituierter Aryllactamester (36), Ausgangsmaterialien für die Darstellung unsymmetrisch substituierter DPP-Farbstoffe

Nach dem von A. Iqbal et al. entwickelten Darstellungsverfahren ^[13,15, 51] wird ein *para*-substituiertes Acetophenon (**33**) mit Diethylcarbonat zum entsprechenden Benzoylessigsäureester (**34**) kondensiert, welcher dann mit Chloressigsäureethylester zum Benzoylbernsteinsäurediethylester (**35**) umgesetzt wird. Durch anschließende Cyclisierung mit Ammoniumacetat in Eisessig resultiert der Aryllactamester (**36**), ein α -Pyrrolinon ^[26,51]. Dieses *para*-substituierte Zwischenprodukt dient in der Folge als jeweiliges Ausgangsmaterial für die Synthese unsymmetrisch substituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole.

3.4.1.1 Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**39**)

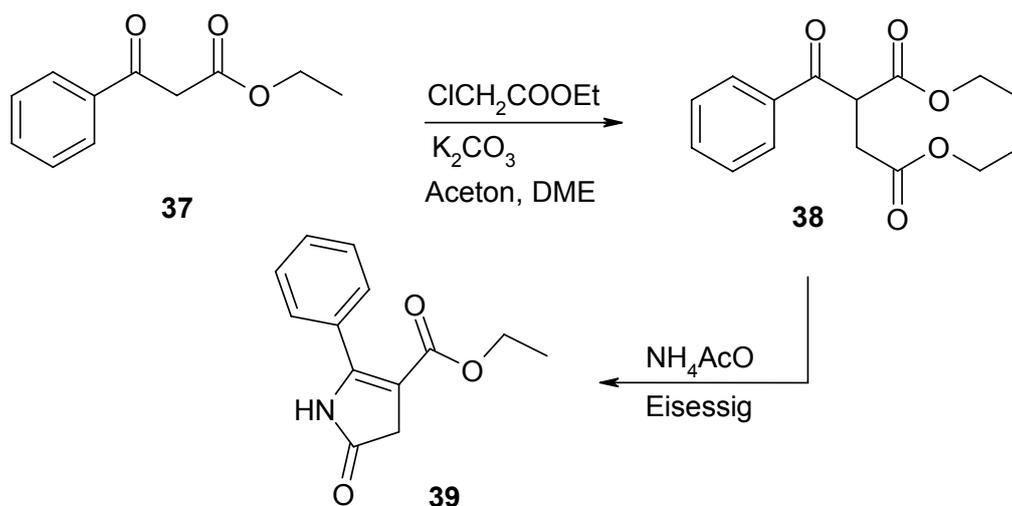


Abb.20 Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**39**) ^[15,51]

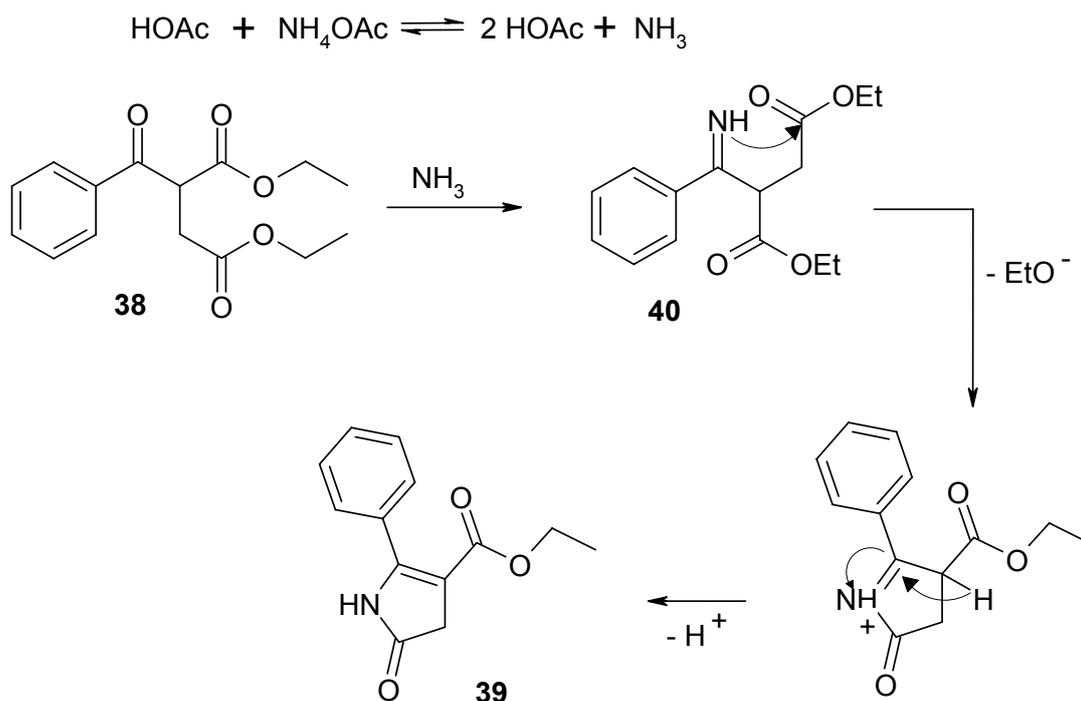


Abb. 21 Cyclisierungsreaktion nach W.O. Emery ^[26]

Bei der Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**39**) nach dem Verfahren von A. Iqbal et al. ^[15,51] (siehe Abb. **20**) wird als Ausgangsmaterial der kommerziell erhältliche Benzoylessigsäureethylester (**37**) verwendet, und mit Chloressigsäureethylester zum 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester (**38**) mit einer Ausbeute von 97 % umgesetzt. Die anschließende Cyclisierung nach W.O. Emery ^[26] mittels wasserfreiem Ammoniumacetat und Essigsäure liefert das α -Pyrrolinon nach Umkristallisation aus Dichlormethan analysenrein mit einer Ausbeute von 27 %.

Die Cyclisierungsreaktion beruht darauf, daß unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen aus dem Ammonium-Salz im Gleichgewicht Ammoniak entsteht. Dieser addiert sich an die Ketogruppe von (**38**), da diese die höchste Carbonylaktivität aufweist, und kondensiert zum entsprechenden Imin (**40**). Im folgenden Schritt greift das Imin-Stickstoffatom die in γ -Position dazu befindliche Estercarbonylgruppe an, so daß ein relativ spannungsarmer Fünfring entsteht. Nach abschließender Deprotonierung entsteht schließlich der Aryllactamester (**39**) (siehe Abb. **21**).

3.4.1.2 Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on (**44**)

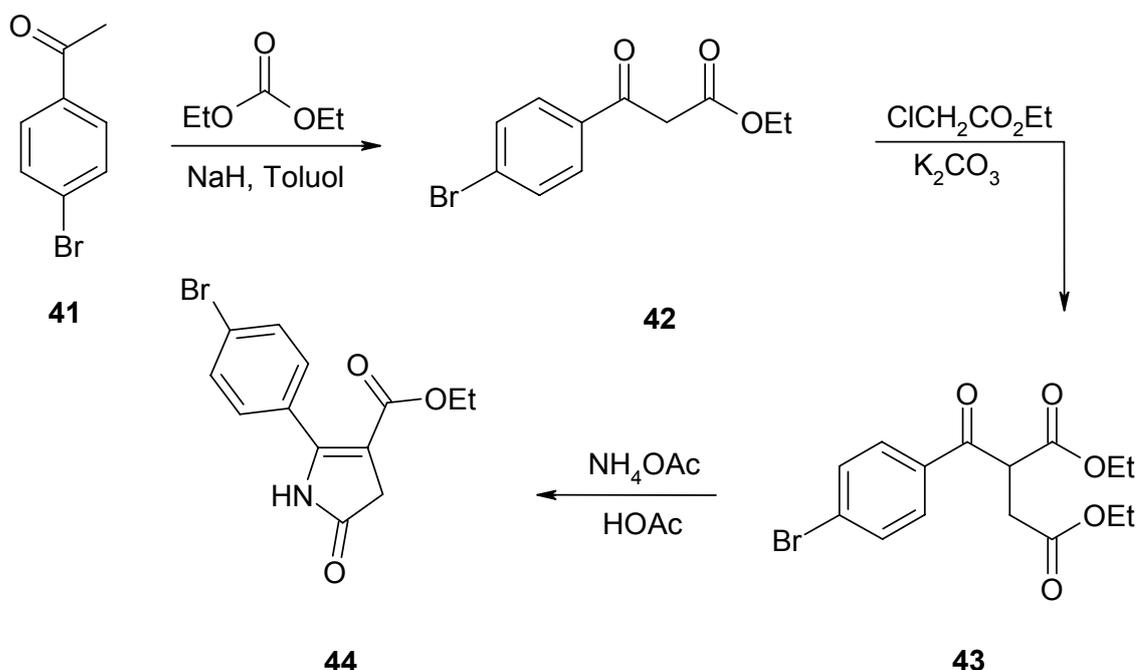


Abb. 22 Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on (**44**)

Bei der Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on (**39**) (siehe Abb. **21**) wird als Ausgangsmaterial das kommerziell erhältliche 4-Bromacetophenon (**41**) verwendet und in einer Claisen-Esterkondensation mit Diethylcarbonat zum 4-Brombenzoylessigsäureethylester (**42**), einem β -Ketoester, mit 76 % Ausbeute umgesetzt ^[52,53]. Die anschließende Reaktionssequenz ^[15] liefert den 4-Brombenzoylbernsteinsäurediethylester (**43**), der bislang in den vorliegenden Patentschriften nicht charakterisiert worden ist, als schwach gelbes Öl mit einer Ausbeute von 72%. Die anschließende Cyclisierung liefert das α -Pyrrolinon (**44**) nach Umkristallisation aus Ethanol analysenrein als hell violetten Feststoff mit einer Ausbeute von 45 %.

3.4.1.3 Versuch der Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-iodphenyl)-pyrrolin-2-on

Die Einführung eines Iod-Atoms in *para*-Position des 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-pyrrolin-2-ons (**39**) ist kein triviales, synthetisches Problem, wie man an folgenden zwei Versuchen erkennen kann:

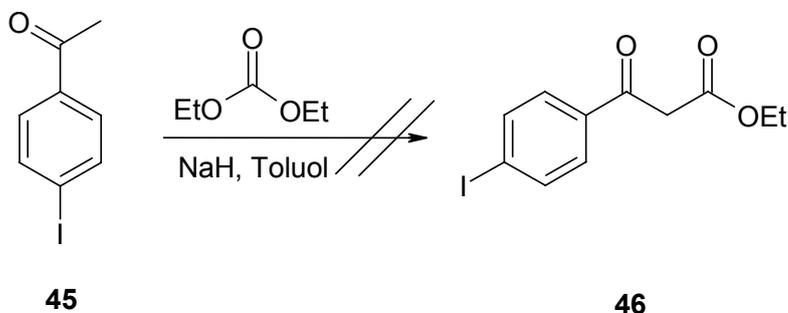


Abb. 23 Versuch der Darstellung von 4-Iodbenzoylessigsäureethylester (**46**)

Die Reaktionssequenz nach A. Iqbal^[15] wird mit 4-Iodacetophenon (**45**) begonnen, das bereits ein Iod-Atom in *para*-Stellung enthält, und kommerziell erhältlich ist. Nach der Umsetzung mit Diethylcarbonat erhält man bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ein zähflüssiges orange-braunes Öl, das zusätzlich durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden muß. Das blaß gelbe Produkt zeigt in den dazugehörigen NMR-Spektren trotz der Destillation noch eine erhebliche Menge an Signalen, die nicht für das Produkt zu erwarten sind. Mittels einer säulenchromatographischen Reinigung wurde versucht den entstandenen 4-Iodbenzoylessigsäureethylester (**46**) von Nebenprodukten zu trennen. Es zeigt sich jedoch, daß die NMR-Spektren nach der chromatographischen Trennung noch mehr Nebenprodukte enthalten als vorher. Es läßt sich somit auf diese Weise kein reines Produkt isolieren.

Es wurde beobachtet, daß sich Lösungen des rohen 4-Iodbenzoylessigsäureethylesters (**46**) im Licht in Substanz, besonders rasch aber auf DC-Platten unter Belichtung mit UV-Licht, braun färben. Die Substanz ist also äußerst lichtlabil.

Alternativ wurde deshalb der Versuch unternommen das Iod-Atom in einer späteren Stufe der verwendeten Reaktionssequenz einzuführen.

In Anbetracht der hohen Anzahl der funktionellen Gruppen in der Zielverbindung muß eine milde Reaktion zur Iodierung gewählt werden. Solche Reaktionen sind u.a. entwickelt worden, um in empfindlichen Naturstoffen Iod-Atome für anschließende Kupplungsreaktionen einführen zu können^[54,55]. Allerdings sollten auch komplizierte und teure Spezial-Reagenzien vermieden werden.

Daher wird versucht in den 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester (**38**) ein Iod-Atom in *para*-Position nach der Methode von C.A. Horiuchi und J.Y. Satoh^[56] einzuführen (Abb. **24**). Dazu wird der 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester (**38**) mit elementarem Iod und Kupfer(II)acetat in einer Mischung aus gleichen Teilen Ethylacetat und Essigsäure gelöst. Abweichend von der Literatur^[56], in der reine Essigsäure verwendet wurde, ist hier Ethylacetat zugefügt worden, um zu verhindern, daß der 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester (**38**) einer Acidolyse (unter Umesterung der Alkoholkomponente) unterliegt.

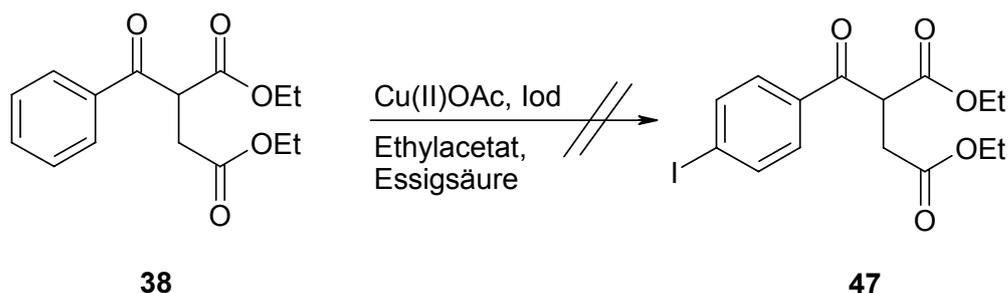


Abb. 23 Versuch der Darstellung von 4-Iodobenzoylbernsteinsäurediethylester (**47**) nach C.A. Horiuchi und J.Y. Satoh ^[56]

Nach 20 stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird der Niederschlag aus Kupfer(I)iodid abgesaugt. Das Filtrat wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die so gewonnene organische Phase wird mit Natriumthiosulfat-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem üblichen Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird ein goldbraunes Öl erhalten.

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt, daß der gewünschte 4-Iodobenzoylbernsteinsäurediethylester (**47**) in etwa gleichen Teilen neben dem Ausgangsmaterial enthalten ist. Besonders charakteristisch für dieses Molekül (**47**) ist das Signal für ein aromatisches, Iod-substituiertes C-Atom bei 97.1 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum. Auch die GC-Massenspektren geben den Hinweis, daß dieses Molekül entstanden ist. Dafür sprechen die Signale bei $m/z = 345.9$ $[M-C_4H_{10}]^+$ und $m/z = 278.2$ $[M-I]^+$.

Es wird daher versucht, das Gemisch durch Säulenchromatographie zu reinigen, auf eine Kugelrohrdestillation wird verzichtet, um das Produkt möglichst zu schonen. Nach dem Säulendurchgang, der vorsichtshalber in einer mit Alufolie umwickelten Glassäule vorgenommen wird, um Licht auszuschließen, läßt sich jedoch nur noch das Ausgangsmaterial in den NMR-Spektren nachweisen. Offensichtlich ist der Anteil an (**47**), der sich bei der Umsetzung gebildet hatte, bei der Aufarbeitung wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt worden.

Die Einführungen eines Iod-Atoms in *para*-Position der für die Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-iodphenyl)pyrrolin-2-on benötigten Bausteine (**46,47**) der Reaktionssequenz nach A. Iqbal ^[15] verlaufen nicht erfolgreich. Möglicherweise ist hieran Licht von der Raumbeleuchtung beteiligt.

Eine Einführung von Iod-Substituenten in unsymmetrisch substituierte DPP-Farbstoffe wird deshalb in der vorliegenden Arbeit mittels Kondensation eines entsprechenden Nitrils mit einem Aryllactamester vorgenommen (siehe Abschnitt 3.4.5).

3.4.1.4 Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on (**52**)

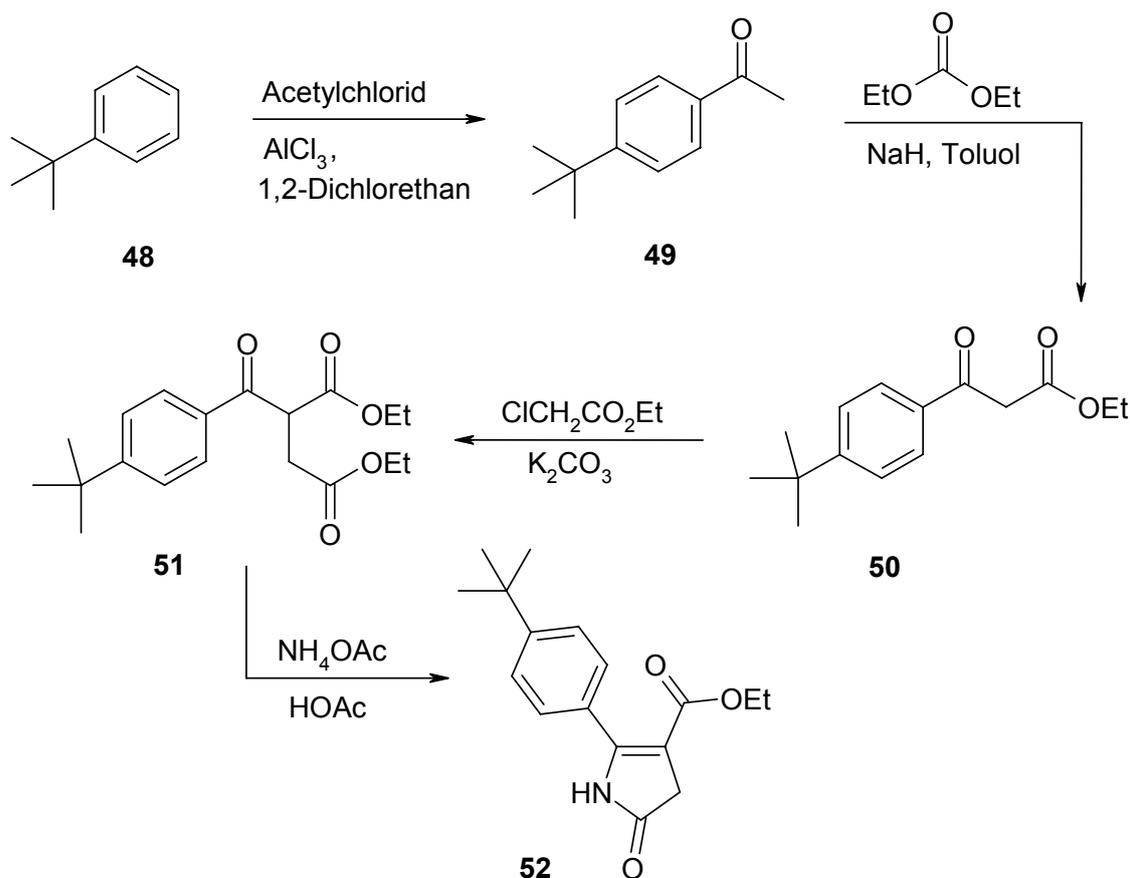


Abb. 24 Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on (**52**)

Das für die Darstellung von (**52**) benötigte 4-*tert*-Butylacetophenon (**49**) wird einleitend (siehe Abb. **24**) durch Friedel-Crafts-Acylierung von *tert*-Butylbenzol (**48**) in 88 % Ausbeute hergestellt ^[57] und sodann in einer Claisen-Esterkondensation mit Diethylcarbonat zum 4-*tert*-Butylbenzoylessigsäureethylester (**50**) mit einer Ausbeute von 83 % umgesetzt. Die Umwandlung in den 4-*tert*-Butylbenzoylbernsteinsäurediethylester (**51**) nach A. Iqbal ^[15] verläuft mit 86 % Ausbeute glatt, die Synthesemethode abschließende Cyclisierung liefert den Aryllactamester (**52**) nach säulenchromatographischer Reinigung mittels einer Dichlormethan-Eisessig-Mischung (10:1) als olivgrünen, metallisch glänzenden Feststoff in akzeptabler Reinheit mit einer Ausbeute von 47 %.

3.4.1.5 Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)pyrrolin-2-on (**56**)

Die synthetische Herausforderung bei der Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)pyrrolin-2-on (**56**) liegt weniger im Durchlaufen der bekannten Syntheseroute nach A. Iqbal ^[15] als vielmehr in der auf den ersten Blick trivial anmutenden Herstellung des 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenons (**53**). Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wird dieser Problematik ein eigener Themenabschnitt gewidmet werden (siehe bitte Abschnitt 3.4.3).

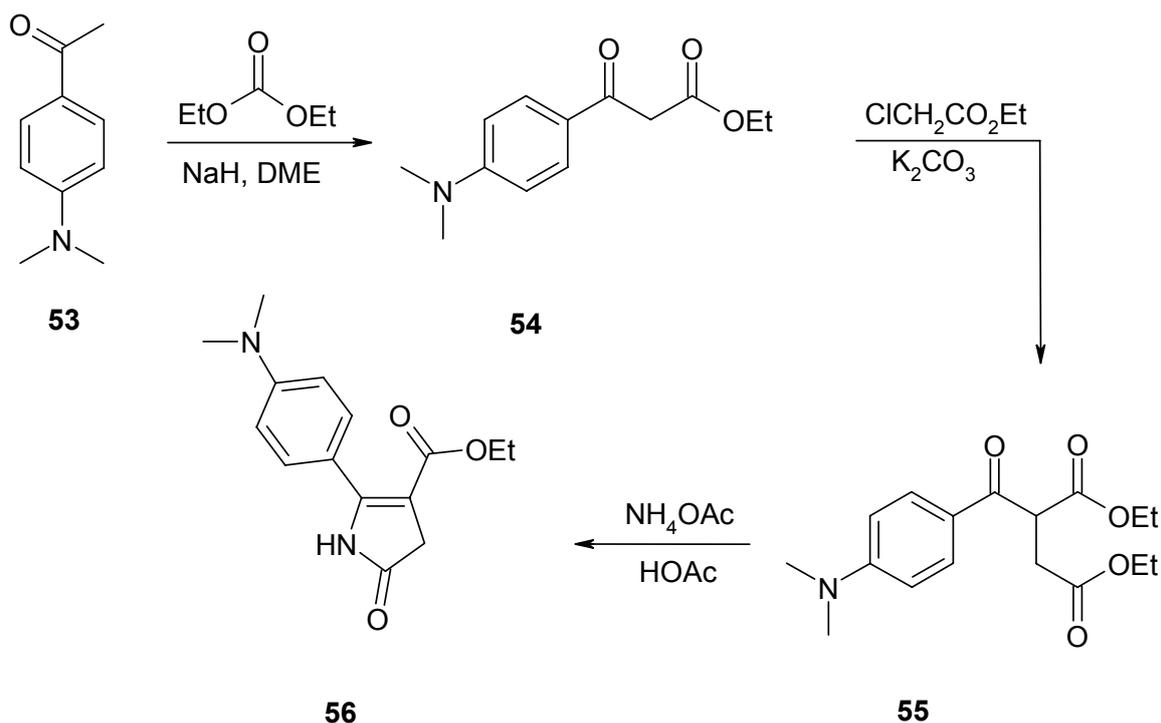


Abb. 25 Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)pyrrolin-2-on (**56**)

Ausgehend von 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) wird nach D.P. Specht^[58] der für den sukzessiven Aufbau von (**56**) benötigte 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoylessigsäureethylester (**54**) mittels Kondensation mit Diethylcarbonat in trockenem Dimethoxyethan (DME) mit 39 proz. Ausbeute hergestellt. Man erhält einen gelbgrün, schuppigen Feststoff, der anschließend nach A. Iqbal^[15] zum 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoylbernsteinsäurediethylester (**55**) als goldbraunes Öl mit einer Ausbeute von 93 % umgesetzt und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt wird (eine mehrmals durchgeführte Kugelrohrdestillation mißlingt jeweils aufgrund starker Neigung zum Siedeverzug).

Durch Cyclisierung analog nach W.O. Emery^[26] erhält man das 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)pyrrolin-2-on (**56**), dessen Rohprodukt säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Chloroform/Methanol (15:1) aufgereinigt werden muß. Es resultiert das α -Pyrrolinon als malachit-glänzender Feststoff in akzeptabler Reinheit in 62 proz. Ausbeute.

3.4.1.6 Darstellung von *N*-Hexyl-4-ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**57**)

Für die beabsichtigte Umsetzung eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrols als *N*-Heterocyclus an einen α,β -ungesättigten Aldehyd mittels eines Katalysators auf Basis eines Diarylprolinol-Ethers (siehe bitte Abschnitt 3.7.2) wird ein DPP-Farbstoff benötigt, der über eine ausreichende Löslichkeit verfügt. Von Interesse wird hierbei *N*-monohexyliertes Ferrari-Rot (**106**) sein, das gezielt aus dem vorstrukturierten, ebenfalls noch nicht in der Literatur beschriebenen, Aryllactamester (**57**) synthetisiert werden soll.

Die Synthese von *N*-Hexyl-4-ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**57**) kann wie in Abb. 26 zu sehen ist, zum einen durch direkte Alkylierung des α -Pyrrolinons (**39**)^[59,60] oder zum anderen durch Aufbau aus dem 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester (**38**) mittels Cyclisierung nach W.O. Emery^[26] vorgenommen werden.

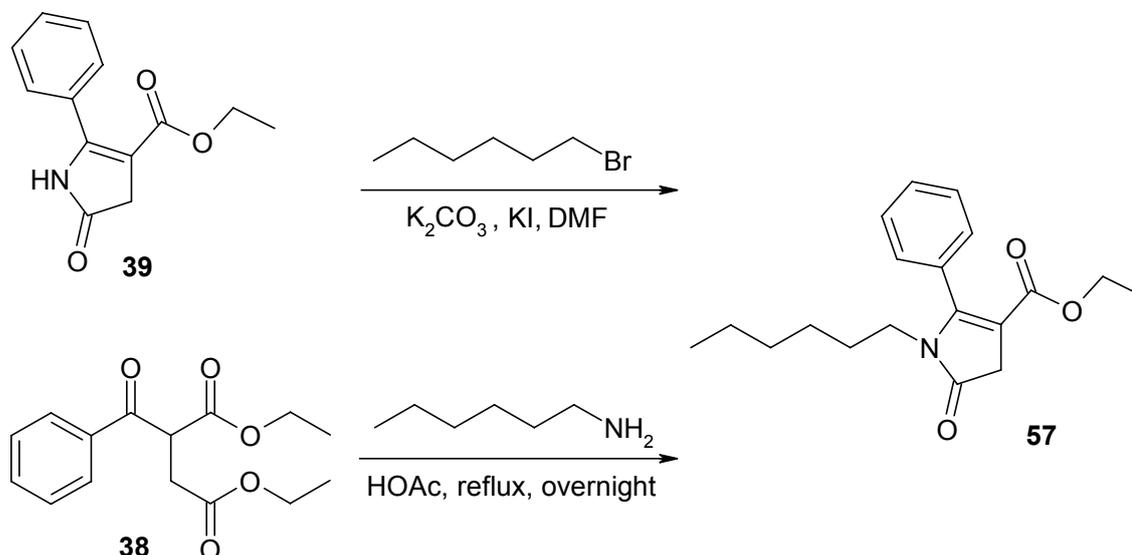


Abb. 26 Darstellung von *N*-Hexyl-4-ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**57**), durch direkte Alkylierung des α -Pyrrolinons (**39**) oder durch den Aufbau aus dem Bernsteinsäureester (**38**) nach W.O. Emery^[26]

Im Falle der direkten Alkylierung wird das 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**39**) in Anlehnung einer Vorschrift von J.H. Billman et al.^[59,60] in trockenem DMF mit Kaliumcarbonat und 1-Bromhexan unter nukleophiler Katalyse mit Kaliumiodid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man ein festes Rohprodukt, das säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Isohexan/Ethylacetat (1:1) gereinigt wurde. Man erhält das *N*-alkylierte α -Pyrrolinon in zufriedenstellender Reinheit als blaß-gelben Feststoff. Allerdings ist die Ausbeute dieser Synthesevariante mit 3 % relativ klein.

Wird hingegen versucht den Aryllactamester (**57**) mittels der bereits eingangs vorgestellten Cyclisierung nach W.O. Emery^[26], aus dem Bernsteinsäurediethylester (**38**) und 1-Aminohexan unter Refluxieren in Eisessig, aufzubauen, so erhält man nach der Aufarbeitung und einer nachgeschalteten zweifacher Kugelrohrdestillation das *N*-alkylierte α -Pyrrolinon als analysenreines, honigfarbenes Öl mit einer erheblich höheren Ausbeute von 52 %. Die Cyclisierung aus dem Bernsteinsäurediethylester (**38**) ist der direkten Alkylierung von (**39**) also vorzuziehen, zumal hierdurch die Syntheseroute zur Darstellung von *N*-Hexyl-4-ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**57**) um einen Reaktionsschritt effizient abgekürzt werden kann.

3.4.2 Darstellung aromatisch substituierter Benzonitrile

Als weitere Ausgangsverbindungen für die Darstellung von unsymmetrisch substituierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrolen kommt den aromatischen Nitrilen besondere Bedeutung zu, da man durch ihren Einsatz gezielt Halogen-Atome und *tert*-Butylgruppen in die Phenylgruppen der DPP-Farbstoffe einführen kann.

3.4.2.1 Darstellung von 4-Iodbenzonitril (59)

4-Iodbenzonitril (**59**) wird aufgrund seines extrem hohen Preises in einer zweistufigen Synthese selbst hergestellt. Nach Bergmann et al. ^[61] wird dazu 4-Iodanilin (**58**) in halbkonzentrierter Schwefelsäure diazotiert und anschließend in einer Sandmeyer-Reaktion mittels Kupfer(I)cyanid zu 4-Iodbenzonitril (**59**) mit 15 proz. Ausbeute umgewandelt.

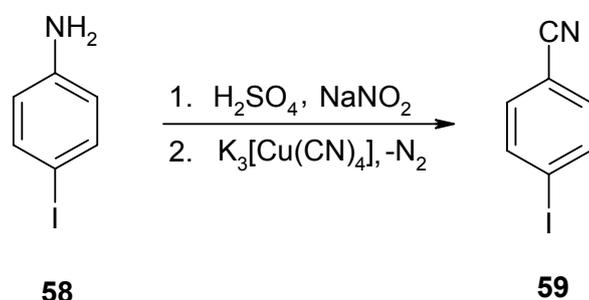


Abb. 27 Darstellung von 4-Iodbenzonitril (**59**) mittels Sandmeyer-Reaktion

3.4.2.2 Darstellung von 4-*tert*-Butylbenzonitril (64)

Im folgenden Schema der Abb. **28** werden alle Syntheseschritte zum Produkt (**64**) aufgeführt:

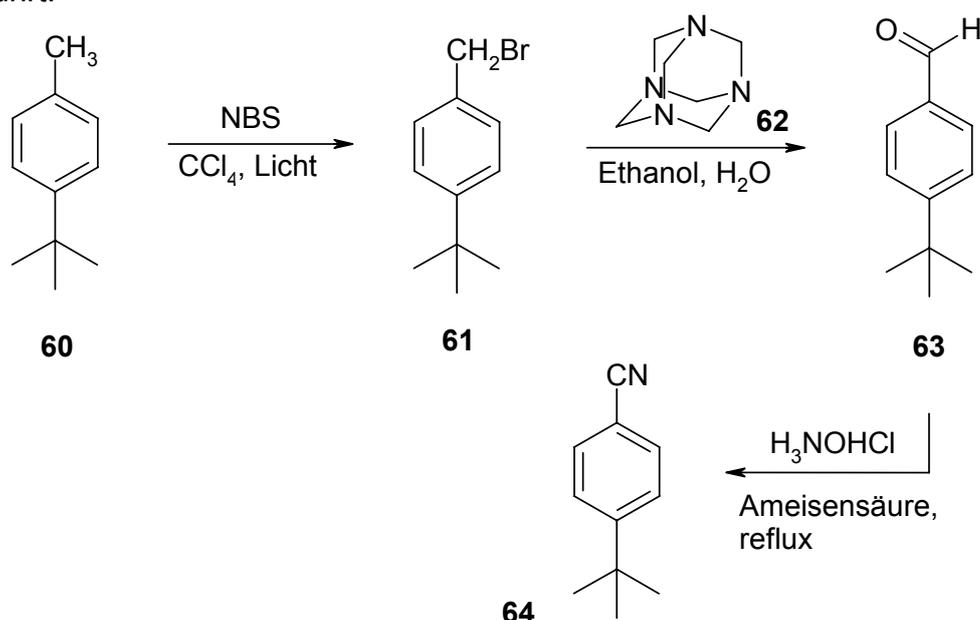


Abb. 28 Syntheschema von 4-*tert*-Butylbenzonitril (**64**)

Zur Darstellung des 4-*tert*-Butylbenzylbromids (**61**) wurde nicht die in der Literatur häufig verwendete Bromierung benutzt, sondern die moderne NBS-Bromierung herangezogen^[62]. Dementsprechend wird 4-*tert*-Butyltoluol (**60**) unter fortwährender Belichtung während der Reaktion mittels einer 100 W Glühlampe mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) als Bromierungsmittel an der Methylgruppe bromiert. Als Lösungsmittel kommt hierbei Tetrachlorkohlenstoff zum Einsatz (Vorsicht: stark toxisch!). Man erhält (**61**) als weingelbe Flüssigkeit in 85 proz. Ausbeute.

Den folgenden 4-*tert*-Butylbenzaldehyd (**63**) erhält man mittels Sommelet-Reaktion mit Urotropin (Hexamethylenetetramin, **62**) in ethanolischer Lösung als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 60 %.

Die weitere Reaktion zum 4-*tert*-Butylbenzonnitril (**64**) erfolgt nun nach gängigen Literaturmethoden^[63] in zwei Schritten:

1. Synthese des Oxims und
2. Dehydratisierung zum Nitril

Um einen weiteren Zwischenschritt einzusparen, wird nach einem Eintopfverfahren von G.A. Olah^[64] gearbeitet, das für Nitrile zufriedenstellende bis gute Ausbeuten liefert. Der 4-*tert*-Butylbenzaldehyd (**63**) wird dafür mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in Ameisensäure 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Der als farbloses Öl erhältliche Aldehyd (**64**) wird nach dieser Methode in 59 proz. Ausbeute dargestellt.

3.4.2.3 Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butylbenzonnitril (**69**)

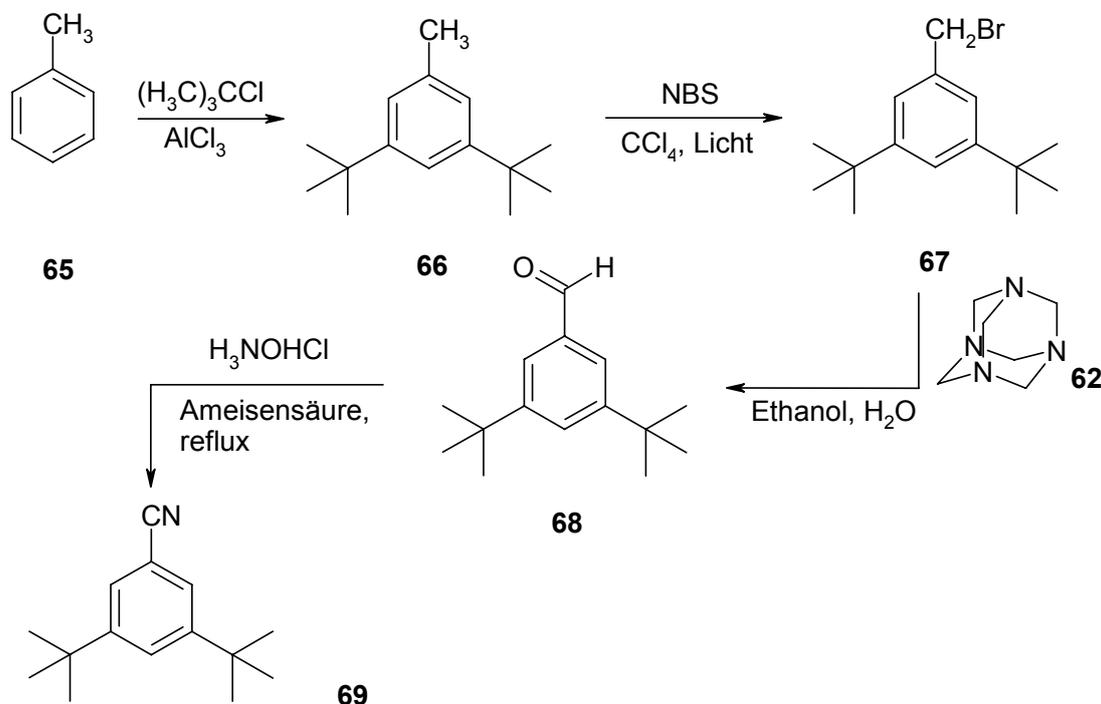


Abb. 28 Syntheschema von 3,5-Di-*tert*-butylbenzonnitril (**69**)

Das 3,5-Di-*tert*-butylbenzonnitril (**69**) in Abb. **28** kann erfolgreich in vier Syntheseschritten dargestellt werden:

Die Friedel-Crafts-Alkylierung von Toluol (**65**) mit *tert*-Butylchlorid liefert das di-*meta*-substituierte Derivat (**66**). Nach Aufarbeitung und mehrmaliger fraktionierter Destillation erhält man 1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzol (**66**) als farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 14 %.

Die geringe Ausbeute - sie liegt weit unter der von Geuze et al.^[65] mit 52 % angegebenen - ist auf Probleme bei der Destillation zurückzuführen. So wurde intensives Schäumen und Siedeverzüge beobachtet, was sich selbst durch die Verwendung eines Schaumbrechers oder längerer Kolonnen nicht unterbinden ließ. Erst der Einsatz eines wesentlich größeren Vorlagekolbens, wobei dieser bis zum Hals in das Ölbad eintauchte, sorgte dafür, daß die Schaumblasen bereits an der großflächigen heißen Wand des Glaskolbens zerplatzten.

Die Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd (**68**) erfolgt nach einer Vorschrift von M.S. Newman et al.^[66]. Hierbei wird eine NBS-Bromierung von 1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzol (**66**) an der Methylgruppe vorgenommen. Anstatt der üblichen Verwendung eines Radikalstarters wie z.B. AIBN wird alternativ Licht eingesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff) erhält man ein zähflüssig, gelb-oranges Öl, das laut dem vorliegenden ¹H-NMR-Spektrum aus den zwei Verbindungen 3,5-Di-*tert*-butylbenzylbromid (**67**) und 3,5-Di-*tert*-butylbenzyl dibromid im Verhältnis 4:1 besteht.

Die weitere Umsetzung über die Sommelet-Reaktion wird durch das anwesende Benzaldehydbromid nicht gestört, da es unter den Reaktionsbedingungen zum gewünschten Benzaldehyd hydrolysiert wird. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Ethanol erhält man 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd (**68**) als blaßgelben, isomerenreinen Feststoff mit einer Ausbeute von 32 %.

In der vorliegenden Arbeit wurde zum Abschluß der Synthesesequenz wieder das von G.A. Olah^[64] entwickelte Eintopf-Verfahren angewendet. Es wird hierbei offensichtlich, daß diese Methode für die präparative Darstellung des 3,5-Di-*tert*-butylbenzonnitril (**69**) besonders geeignet ist, da das Produkt als farbloser Feststoff mit einer zufriedenstellenden Ausbeute von 46 % gewonnen werden kann.

3.4.3 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) : eine Schlüsselsubstanz für die Synthese Super-Donor- substituierter Hochleistungs-Farbstoffe

Wie bereits in Abschnitt 3.4.1.5 thematisch kurz angeschnitten liegt bei der Darstellung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)pyrrolin-2-on (**56**) die synthetische Herausforderung weniger im Durchlaufen der bekannten Syntheseroute nach A. Iqbal ^[15] als vielmehr in der auf den ersten Blick trivial anmutenden Herstellung des 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenons (**53**), für die es bereits einige Anläufe in der Literatur gegeben hat.

Der Optimierung des synthetischen Zugangs zu diesem wichtigen *para*-substituierten Acetophenon (**53**) kommt in der vorliegenden Arbeit eine besondere Bedeutung zu, da es eine wichtige Precursorverbindung für den Aufbau ^[15] des interessanten DPP-Farbstoffs 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**70**) sowie anderer Donor-substituierter Hochleistungsfarbstoffe darstellt, was im Folgenden kurz erläutert werden soll:

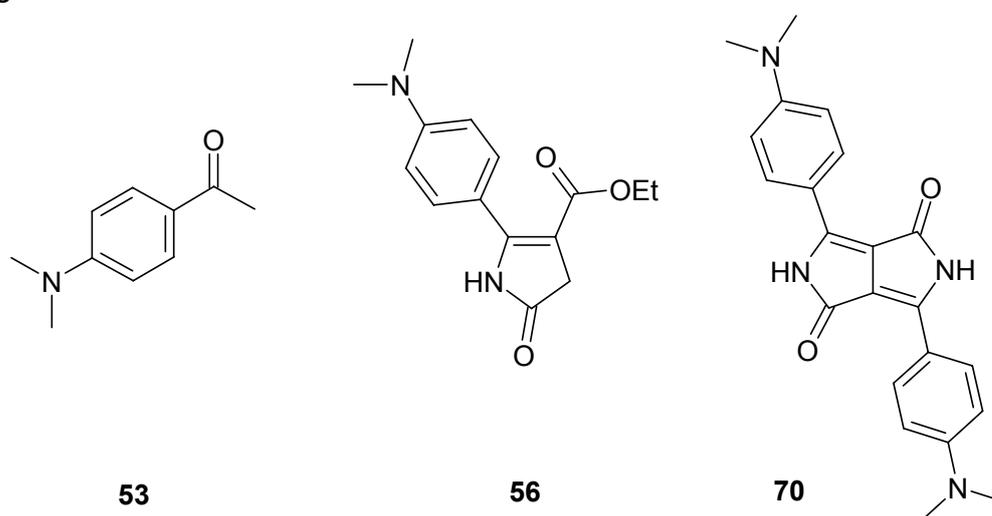


Abb. 29 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**), ein wichtiger Precursor für den Aryllactamester (**56**) und DPP-Farbstoff (**70**)

Gegenüber den DPP- und Perylenfarbstoffen für den sichtbaren Bereich wurden für das unsichtbare infrarote Licht erst verhältnismäßig spät Farbstoffsysteme entwickelt. Neue Technologien, wie NIR-Halbleiterlaser oder optische Speicher führten in den letzten 15 Jahren zu einem raschen Fortschritt auf diesem Gebiet. NIR-Farbstoffe müssen kleine HOMO-LUMO-Energie-Abstände aufweisen, die bisher überwiegend mit ausgedehnten π -Elektronensystemen realisiert wurden. Viele dieser Substanzen sind schwer synthetisierbar und außerdem häufig labil ^[67].

Mit einer relativ einfachen mesoionischen Struktur (**71**) kann es nach H. Langhals gelingen mit dem Absorptions- und Emissionsverhalten der entsprechenden Verbindung in den NIR-Bereich vorzustoßen ^[68]. So absorbieren die Verbindungen (**72**) und (**73**) im langwelligen Bereich bei 571 bzw. 617 nm, obwohl sie schwache oder nur halb so viele Donor-Gruppen tragen wie z.B. die symmetrischen Triphenylmethanfarbstoffe. Bei näherer Betrachtung dieser Verbindungen fällt auf, daß die jeweiligen elektronischen Eigenschaften der Donor-Gruppen, als auch die Substitution

der Benzolringe (π -Systeme), nicht wesentlich von den Triphenylmethanfarbstoffen abweichen. Beide Verbindungen (**72** und **73**) haben aber eine mesoionische Struktur gemeinsam: beide verfügen über ein ungesättigtes Fünfring-Betaingerüst mit einer anionischen, exocyclischen Gruppe, die an den Ring über ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Ihre Struktur ist in klassischer Valenz-Schreibweise nicht elektrisch neutral formulierbar, sondern nur durch zwitterionische Grenzformeln. So kommt dieser gemeinsamen mesoionischen Einheit (**71**) offensichtlich die Funktion eines „Super-Akzeptors“ zu, wodurch die Absorption der Verbindungen (**72**) und (**73**) in der Nähe des NIR-Bereichs erklärt werden kann ^[68], die bereits 1979 von D. Barillier et al. ^[69] auf ihre physikochemischen Eigenschaften hin untersucht worden sind.

Betrachtet man nun weiterhin das Absorptionsverhalten der Verbindung 3,5-Bis-(dimethylaminophenyl)-1,2-dithiolylium-4-olat (**74**), die bereits 1986 von R. Mayer und J. Fabian synthetisiert worden ist und bei $\lambda_{\max} = 648 \text{ nm}$ absorbiert ^[70], so erfährt das neue Farbkonzept der Super-Donor-Super-Akzeptor-Substitution überzeugende Bestätigung.

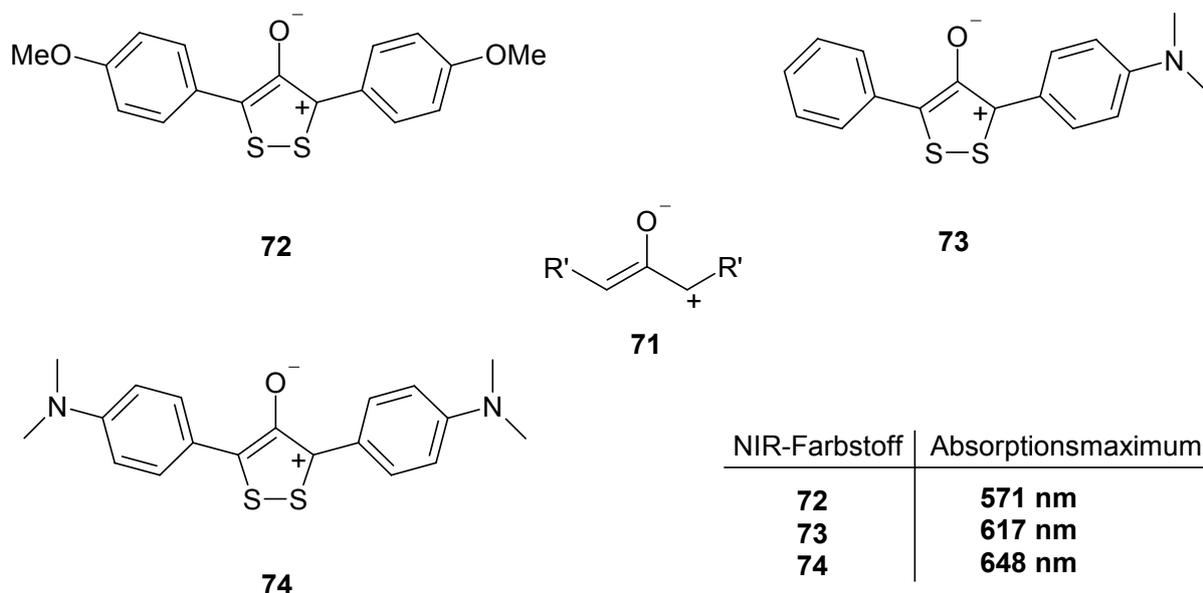


Abb.30 NIR-Farbstoffe mit einem mesoionischen Strukturelement

D. Barillier entwickelte bereits 1976 ein Darstellungsverfahren ^[71] für den Aufbau dieser in Abb. **30** abgebildeten mesoionischen Systeme. Der Ausgangspunkt ist jeweils ein entsprechend in *para*-Position Donor-substituiertes Acetophenon.

Da das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) im Chemikalienhandel nicht erhältlich ist, ist eine Optimierung des synthetischen Zugangs zu dieser Verbindung (**53**) für das Barillier-Verfahren wie auch für die Iqbal-Methode zur Darstellung unsymmetrisch (Donor-)substituierter DPP-Farbstoffe interessant.

Das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) gelangte zum ersten Mal vor 100 Jahren in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses. L. Weil veröffentlichte damals eine Arbeit über 4-*N,N*-Dimethylaminozimzsäure ^[72]. Ein Derivat von (**53**), die 4-*N,N*-Dimethylamino- α -bromzimzsäure (**75**), liefert durch basische Hydrolyse schließlich das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon:

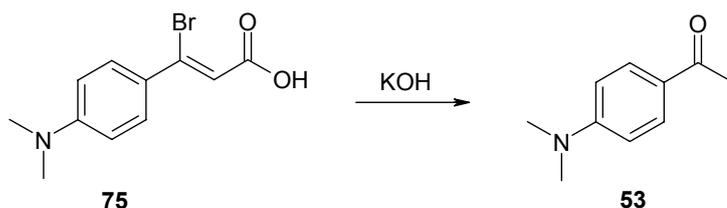


Abb.31 Darstellung von 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) nach L. Weil ^[72]

Die Aufklärung des Spaltproduktes wurde durch einen Vergleich mit einem Material erreicht, das unabhängig durch Methylierung von 4-Aminoacetophenon (**76**) hergestellt wurde.

Hierbei wird von L. Weil zum ersten Mal in der Literatur auf die Problematik der bei der Methylierung von 4-Aminoacetophenon (**76**) in großen Mengen entstehenden Monomethylverbindung eingegangen. Während nach J. Klingel ^[73] die Methylierung mittels Methyljodid vorgenommen wird, arbeitet F. Ullmann mit Dimethylsulfat ^[74]. Beide Reaktionen führen nach L. Weil lediglich zu schwer trennbaren Gemischen der Mono- und Dimethylverbindung, die über eine aufwendige fraktionierte Kristallisation aus Ligroin zum gewünschten Produkt (**53**) führen.

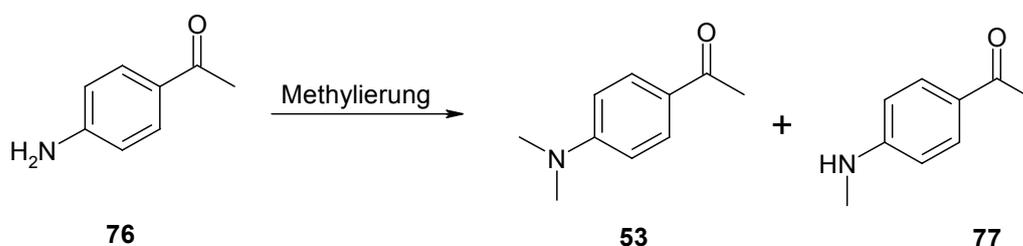


Abb.32 Mono- und Dimethylierung von 4-Aminoacetophenon (**76**)

Beide Verbindungen, das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) sowie das 4-*N*-Monomethylaminoacetophenon (**77**) zeigen im selben Temperaturbereich ihren Schmelzpunkt, die Dimethylverbindung schmilzt bei 105°C, die Monomethylverbindung zwischen 104-106°C ^[75], was zur damaligen Zeit eine eindeutige Charakterisierung der Produkte wesentlich erschwert hat.

H. Staudinger berichtete 1911 ^[75] über die Darstellung von 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**), mittels Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**) mit Acetanhydrid und Zinkchlorid, das er mit einer Ausbeute von 3 % erhielt.

H. Staudinger, der sich zum ersten Mal über die sehr niedrige Ausbeute äußerte und ebenso wie L. Weil ^[72] die experimentellen Ergebnisse von J. Klingel ^[73] und F. Ullmann ^[74] widerlegte, erhielt das analysenreine Acetophenon (**53**) nach erfolgter Reaktion durch Wasserdampfdestillation des Kolbenrückstandes und anschließender Ausetherung des Produktes. Für die nächsten Jahrzehnte sollte dieser Reaktionstyp die gängige Darstellungsweise für das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) sein, der u.a. auch von E.R. Katzenellenbogen ^[76] verwendet wurde, um Ausgangsmaterial für die Herstellung und spektroskopische Untersuchung von 4-*N,N*-Dimethylamino-chalconen zu erhalten.

R. Wizinger et al. ^[77] griff 1956 das Staudinger-Verfahren erneut auf, und erhöhte die niedrige Ausbeute auf immerhin 9 %, indem er darauf achtete, aufgrund der hohen Wasserdampflichkeit des Acetophenons (**53**) bei der Durchführung der Wasserdampfdestillation ein bestimmtes Destillatvolumen nicht zu überschreiten.

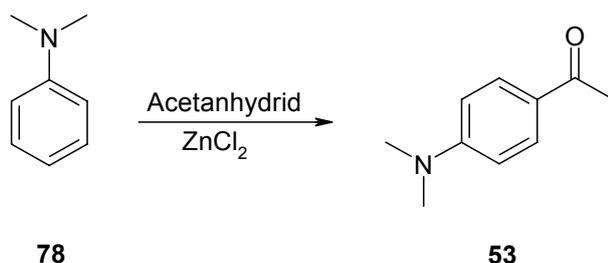


Abb.33 Friedel-Crafts-Acylierung nach H. Staudinger^[75] und R. Wizinger^[77]

In der vorliegenden Arbeit sollen nun im Folgenden, wie in Abb. 34 schematisch wiedergegeben, vier unterschiedliche Reaktionswege beschriftet werden, um den synthetischen Zugang zum gefragten 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) unter Vermeidung teurer Spezial-Reagenzien mit möglichst einfachen und ergiebigen Mitteln für die Farbstoffchemie zu optimieren:

- Methylierung von 4-Aminoacetophenon (**76**),
- Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**),
- Addition von metallorganischen (C_1 -Baustein-) Reagenzien,
- Heck-Reaktion von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin mit *N*-Vinylpyrrolidon

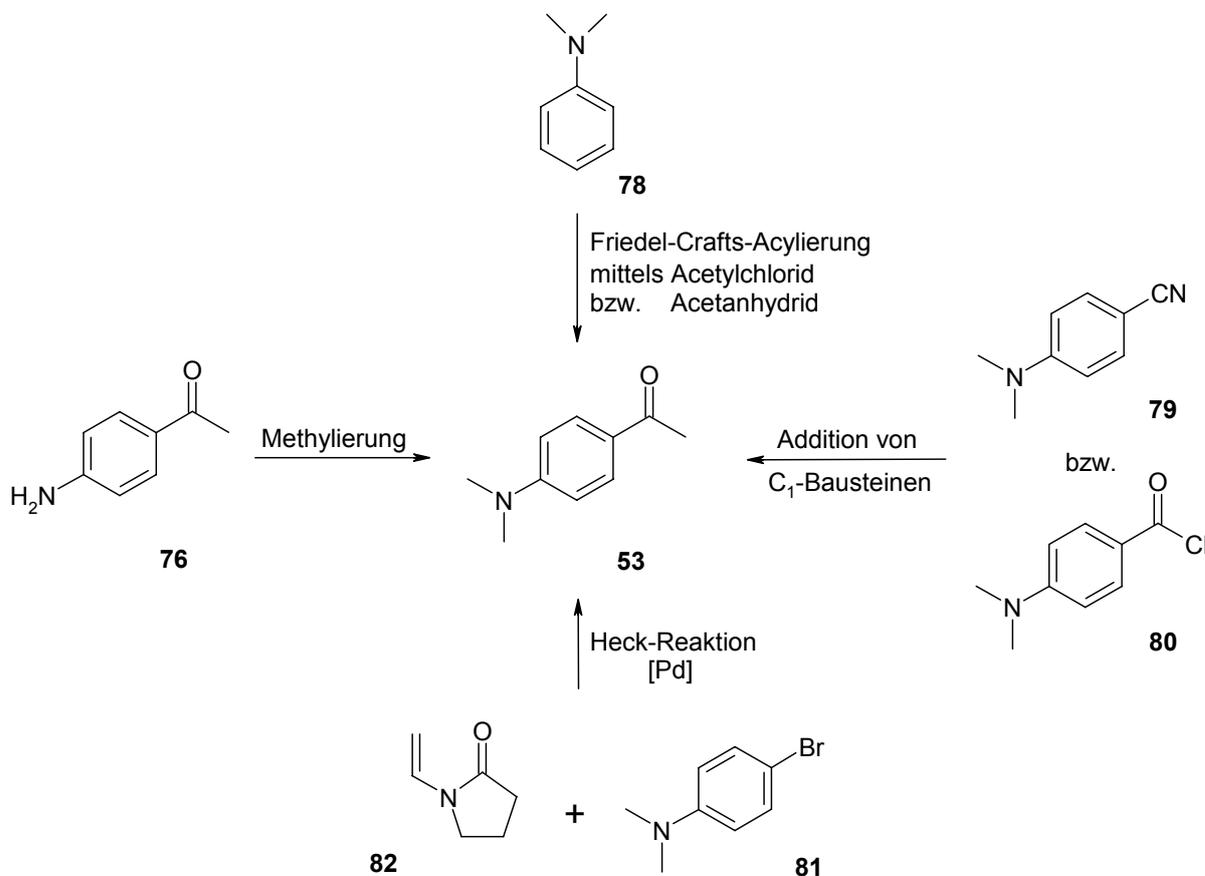


Abb.33 Schema der vier unterschiedlichen Reaktionswege zur Darstellung von 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**)

3.4.3.1 Methylierung von 4-Aminoacetophenon (76)

Für die Methylierung von 4-Aminoacetophenon (76) werden Methyljodid bzw. Dimethylsulfat als Methylierungsmittel eingesetzt. Wie alle starken Methylierungsmittel so sind auch diese beiden Verbindungen toxisch. Von beiden Verbindungen sind kanzerogene Wirkungen zu erwarten. Bei Dimethylsulfat ist außerdem noch eine hohe akute Toxizität zu berücksichtigen.

3.4.3.1.1 Eschweiler-Clarke-Methylierung

Bei der Eschweiler-Clarke-Methylierung wird ein primäres - wie im vorliegenden Fall – oder ein sekundäres aromatisches Amin reduktiv mit einem Gemisch aus Ameisensäure und Formaldehyd methyliert. Die Ameisensäure fungiert hierbei als Reduktionsmittel und bewirkt die notwendige Hydridübertragung ^[78].

Nach J.P. Guthrie et al. ^[79] wird 4-Aminoacetophenon (76) mit Formaldehyd und Ameisensäure mittels Eschweiler-Clark-Methylierung in dürftiger Ausbeute von 6 % zu 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (53) umgesetzt.

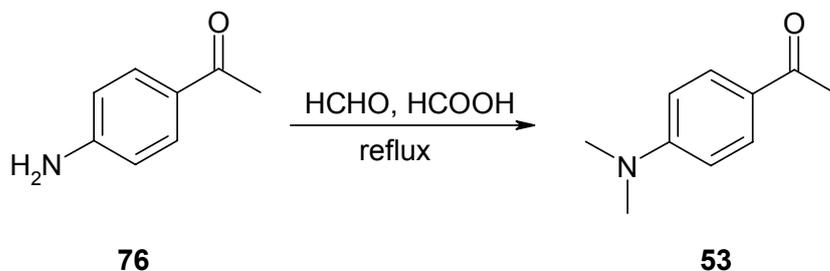


Abb.34 Eschweiler-Clark-Methylierung von 4-Aminoacetophenon (76) nach J.P. Guthrie et al. ^[79]

Zwecks Verifizierung der obig beschriebenen Reaktion wird nach Literaturvorschrift 4-Aminoacetophenon (76) mittels Eschweiler-Clark-Methylierung zum gewünschten Acetophenon (53) umgesetzt. Als hinderlich ist die aufwendige Aufarbeitung anzusehen. Es bildet sich eine dunkelrote zähflüssige Substanz, welche säulenchromatographisch abgetrennt werden muß, das aus dem Eluat erhältliche orange-braune Öl wird anschließend einer Kugelrohrdestillation unterworfen und letztendlich nochmals säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (3:1) aufgereinigt um das Produkt analysenrein als blaßgelben Feststoff mit 2 proz. Ausbeute zu erhalten.

Die dunkelrote zähflüssige Substanz, die bei dieser Reaktion überwiegend anfällt, stellt nach den Ergebnissen der Analytik offenbar ein aus monomeren Einheiten des 4-Aminoacetophenons (76) linear aufgebautes Makromolekül dar. So zeigen sich im ¹³C-NMR-Spektrum der zähflüssigen Substanz mehrere Signale von C-Atomen im aromatischen Bereich zwischen 110 – 135 ppm, die dadurch zu Stande kommen können, daß sich naturgemäß Polymere verschiedener Länge gebildet haben. Ebenfalls erscheint das Signal einer Carbonylgruppe bei 197 ppm, welche am Kettenende eines jeden Polymers noch vorhanden sein kann, sowie das Signal einer möglichen Imin-Gruppe bei 163 bzw. 158 ppm. Das dazugehörige IR-Spektrum zeigt außerdem eine C=O-Valenzschwingung bei 1672 cm⁻¹ und eine mögliche C=N-Valenzschwingung des Imins bei 1598 cm⁻¹.

Aufgrund der überwiegenden Bildung eines polymeren Nebenproduktes aus 4-Aminoacetophenons (**76**) und der damit einhergehenden sehr geringen Ausbeute eignet sich die Eschweiler-Clark-Methylierung nicht zur Darstellung zufriedenstellender Mengen an 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**).

3.4.3.1.2 Methylierung mit Methyljodid unter Phasentransferkatalyse

Phasentransferkatalytische Methylierungsreaktionen besitzen mehrere Vorteile. Man erzielt relativ hohe Umsätze bei milden Reaktionsbedingungen. Außerdem ist die Aufarbeitung in der Regel unproblematisch, da das Reaktionsprodukt meist in der organischen Phase des Systems vorliegt. Da aufgrund des Zweiphasensystems häufig Wasser in der Reaktionslösung vorhanden ist, müssen die eingesetzten Lösungsmittel auch nicht wasserfrei sein.

Nach E. Dehmlow ^[80] können aromatische Amine insbesondere in Gegenwart von Basen sowie eines Phasentransferkatalysators mit Alkylbromiden -und Iodiden effektiv sowohl in die entsprechende Mono - als auch in die Dialkylverbindung überführt werden. Bei der Methylierung von 4-Aminoacetophenons (**76**) mit Methyljodid wird als Phasentransferkatalysator Benzyltriethylammoniumchlorid [$\text{BzEt}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$], als Base Kaliumhydroxid und als Solvens Dichlormethan eingesetzt.

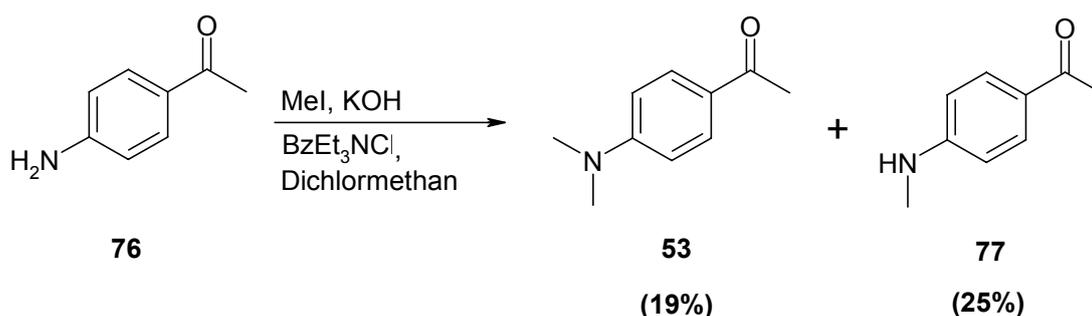


Abb.35 Methylierung von 4-Aminoacetophenons (**76**) mit Methyljodid unter Phasentransferkatalyse

Nach Beendigung der Reaktion erhält man das gewünschte dimethylierte Produkt (**53**) mit 19 proz. Ausbeute, zusätzlich erhält man die Monomethylverbindung mit einer Ausbeute von 25 %.

3.4.3.1.3 Methylierung mit Methyljodid unter Verwendung von Hünig-Base

Die Darstellung eines tertiären Amins kann dadurch behindert werden, daß das stärker basische sekundäre Amin einer weiteren Reaktion durch bevorzugte Salzbildung entzogen werden kann. Setzt man dem Reaktionsgemisch allerdings eine Hilfsbase zu, die stärker als das sekundäre Amin ist, so läßt sich das sekundäre Amin rascher alkylieren. Die Hilfsbase darf aber trotz ihrer Stärke nicht nukleophil genug sein, um selbst alkyliert zu werden. Das Diisopropylethylamin (**83**), auch Hünig-Base genannt, besitzt diese Eigenschaften und hat deshalb große Bedeutung in der präparativen Chemie gewonnen.

4-Aminoacetophenon wird in Dichlormethan gelöst und mit Diisopropylethylamin (**83**, Hünig-Base) sowie Methyljodid (zehnfacher Überschuß) versetzt. Nach Beendigung

der Reaktion und säulenchromatographischer Aufreinigung des Produktgemisches erhält man das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) in 18 proz. Ausbeute. Das 4-*N*-Monomethylaminoacetophenon (**77**) wird mit einer Ausbeute von 47 % erhalten

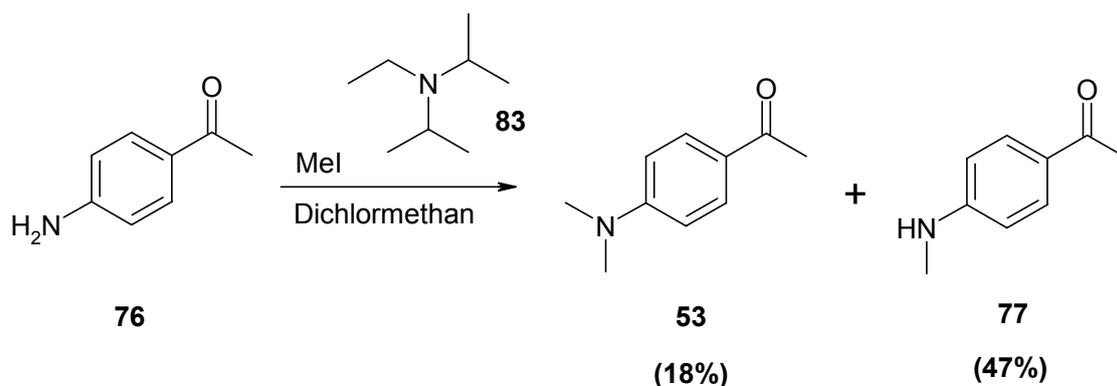


Abb.36 Methylierung von 4-Aminoacetophenons (**76**) mit Methyljodid unter Verwendung von Hünig-Base (**83**)

3.4.3.1.3 Methylierung mit Dimethylsulfat

Die Methylierung von Aminen mittels Dimethylsulfat stellt seit ihrer Einführung durch F. Ullmann^[74] die Variante dar, die am wirksamsten ist.

Um so erstaunlicher ist es, daß die entsprechenden Methylierungen verschiedener aromatisch-sekundärer Amine oftmals wechselnde Ausbeuten liefern.

Soll bei der Methylierung mittels Dimethylsulfat bevorzugt die Dimethylverbindung (tertiäres Amin) erhalten werden, so müssen nach S. Hünig^[81] die molaren Verhältnisse von aromatischem Amin : Dimethylsulfat : Base (NaHCO₃) 1 : 2.5 : 3 betragen.

4-Aminoacetophenon (**76**) und Natriumhydrogencarbonat werden in Wasser zusammengemengt und mit Dimethylsulfat versetzt. Nach Beendigung der Reaktion und säulenchromatographischer Aufreinigung des Produktgemisches erhält man wiederum das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) in 22-proz. Ausbeute und das 4-*N*-Monomethylaminoacetophenon (**77**) mit einer Ausbeute von 50 %.

Betrachtet man abschließend die unterschiedlichen Varianten der Methylierung von 4-Aminoacetophenon (**76**) - abgesehen von der Eschweiler-Clark-Methylierung, die hier versagt - läßt sich feststellen, daß keine Variante eine bevorzugte Bildung des 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) in zufriedenstellender Ausbeute zuläßt (siehe Tabelle 1).

Methylierungsmittel	Additiv	Ausbeute	
		Dimethylverbindung (53)	Monomethylverbindung (77)
Methyljodid	[BzEt ₃ N ⁺ Cl ⁻]	19 %	25 %
Methyljodid	Hünig-Base	18 %	47 %
Dimethylsulfat	/	22 %	50 %

Tabelle 1: Übersicht über die Methylierungen mittels Methyljodid und Dimethylsulfat, mit entsprechenden Ausbeuten

Vielmehr wird bei allen Varianten hauptsächlich die Monomethylverbindung (**77**) gebildet. Sowohl Güte des zugesetzten Additivs als auch die zunehmende Stärke des Methylierungsmittels sorgen zwar für eine Zunahme der Ausbeuten der Di- und Monomethylverbindung, allerdings nicht zu Gunsten des gewünschten Produktes 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**).

Um die Probleme der unvollständigen Methylierung des 4-Aminoacetophenons (**76**) und die damit verbundene Bildung des störenden Nebenprodukts, wie die der Monomethylverbindung (**77**), von vornherein auszuschließen, werden im folgenden Abschnitt 3.4.3.2 Friedel-Crafts-Acylierungen von *N,N*-Dimethylanilin (**78**) behandelt, bei denen im eingesetzten Edukt bereits eine Dimethylamino-Gruppe vorhanden ist.

3.4.3.2 Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**)

Die wichtigste Synthesemethode für die Bildung von Acetophenonen stellt bekanntermaßen die Friedel-Crafts-Acylierung dar. Hierbei werden Aromaten unter Lewisäure-Katalyse mit Carbonsäurechloriden- bzw. Anhydriden umgesetzt.

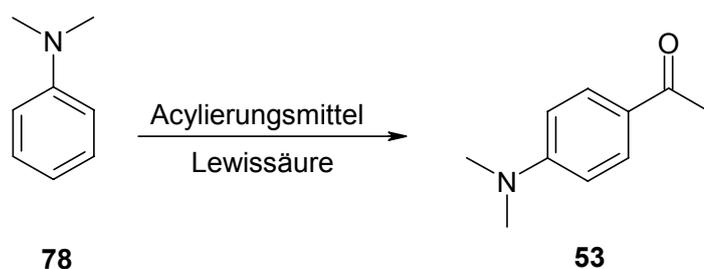


Abb.37 Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**)

Bei der Friedel-Crafts-Acylierung handelt es sich um eine der wichtigsten Reaktionen der Organischen Chemie, allerdings stößt dieser Reaktionstyp bei der Darstellung von 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) an seine Grenzen. Nitrobenzol ist unter den Reaktionsbedingungen inert und wird deshalb in einer Versuchsvariante als Lösungsmittel eingesetzt. Als Katalysatoren werden in erster Linie Lewisäuren wie AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃ verwendet, die dabei mindestens in äquimolarer Menge eingesetzt werden müssen.

Eingeleitet wird diese Versuchsreihe, wie untenstehender Tabelle **2** zu entnehmen ist, mit einer dem *Organikum* entnommenen Standardvorschrift für Friedel-Crafts-Acylierungen^[82]. In Variante A wird daher versucht *N,N*-Dimethylanilin (**78**) mit Acetylchlorid unter Beigabe von AlCl₃ in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur zum gewünschten Produkt (**53**) zu acylieren.

Leider erhält man das gewünschte Acetophenon (**53**) bei Variante A nur in Spuren (Ausbeute < 1.0 %). In Halogenkohlenwasserstoffen (wie 1,2-Dichlorethan oder Dichlormethan) oder Nitrobenzol wird zwar etwas die Reaktivität der Lewisäure durch Komplexbildung mit Solvensmolekülen herabgesetzt, aber gleichwohl eine homogene Reaktionsführung gewährleistet, da sich Lewisäuren wie z.B. AlCl₃ in diesen Medien vollständig lösen.

Variante	Acylierungsmittel	Lewissäure	Solvens	Ausbeute an Produkt
A	Acetylchlorid	AlCl ₃	1,2-Dichlorethan	< 1.0 %
B	Acetylchlorid	AlCl ₃	Nitrobenzol	11 %
C ^[83]	Acetylchlorid	AlCl ₃	Dichlormethan	6 %
D ^[84]	Acetylchlorid	FeCl ₃	1,2-Dichlorethan	keine Umsetzung
E	Acetanhydrid	FeCl ₃	1,2-Dichlorethan	keine Umsetzung
F	Acetanhydrid	Iod	/	2 %
G ^[77]	Acetanhydrid	ZnCl ₂	/	0.7 %

Tabelle 2: Übersicht über die unterschiedlichen Varianten der Friedel-Crafts-Acylierungen von *N,N*-Dimethylanilin (**78**)

In Variante B wird deshalb als Lösungsmittel Nitrobenzol verwendet. Im Gegensatz zum Vorversuch muß das Nitrobenzol, wie auch das Dimethylanilin durch Wasserdampfdestillation aus der Reaktionslösung entfernt werden. Durch Ausetherung des wäßrigen Destillationssumpfes und nachfolgender säulenchromatographischer Reinigung mit Chloroform als Laufmittel, erhält man das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) mit einer Ausbeute von 11 %.

In Variante C wird nach S.K.Singh und K.R. Yeleswarapu^[83] alternativ Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Die Autoren lassen sich leider nicht über die Ausbeute aus, das gewünschte Acetophenon (**53**) wird nach Durchführung und Verifizierung des Versuchs mit einer Ausbeute von 6 % erhalten.

In Variante D wird die verwendete Lewissäure geändert. Bis vor ein paar Jahrzehnten war in handelsüblichem ZnCl₂ auch noch FeCl₃ als geringe Verunreinigung vorhanden - Eisen kommt vergesellschaftet mit Zink vor - deshalb kann man bei Verwendung älterer Literaturvorschriften Gefahr laufen, bei Friedel-Crafts-Acylierungen, unter Verwendung von ZnCl₂, als eigentlich katalytisch wirksame Spezies Eisen(III) vorliegen zu haben^[84]. Aus diesem Grund wird FeCl₃ als Lewissäure eingesetzt, um zu testen ob hierdurch eine Verbesserung der Reaktivität erzielt werden kann. In Variante E wird alternativ Acetanhydrid eingesetzt, um eine möglicherweise bessere Katalysatoraktivität von FeCl₃ unabhängig vom verwendeten Acylierungsmittel ausmachen zu können. Sowohl in Variante D wie auch E wird allerdings keine Umsetzung beobachtet, FeCl₃ ist demnach für die Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**) keine geeignete Lewissäure.

Elementares Iod wirkt, wie AlCl₃, als Lewissäure und eignet sich daher in manchen Fällen gut als Katalysator für Friedel-Crafts-Acylierungen mit Acetanhydrid^[85]. In Variante F wird daher versucht *N,N*-Dimethylanilin (**78**) auf diese Weise zu acylieren, wobei allerdings unter Rückfluß erhitzt werden muß. Nach Entfernung überschüssiger Edukte mittels Vakuumdestillation und säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Isohexan (1:1) erhält man das gewünschte Acetophenon (**53**) lediglich in 2 proz. Ausbeute.

Schließlich wird in Variante G das bereits eingangs erwähnte Wizinger-Verfahren^[75,77] aufgegriffen. Demnach wird *N,N*-Dimethylanilin (**78**) mit Acetanhydrid unter Beigabe von ZnCl₂ unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden die überschüssigen Edukte mittels Wasserdampfdestillation entfernt, wobei darauf geachtet werden muß, daß aufgrund der hohen Wasserdampflichkeit des Acetophenons (**53**) bei der Durchführung der Destillation ein bestimmtes Destillat-

volumen nicht überschritten werden darf. Durch Ausetern des wäßrigen Destillationssumpfes erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein Öl, das vakuumdestilliert und letztlich säulenchromatographisch gereinigt werden muß um das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) analysenrein mit einer Ausbeute < 1.0 % zu erhalten.

Betrachtet man abschließend die unterschiedlichen Varianten der Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**) muß man feststellen, daß Variante B mit dem Einsatz von Nitrobenzol als Lösungsmittel das beste Ergebnis liefert. Offensichtlich bleibt bei Verwendung von Acetylchlorid und Nitrobenzol mehr Produkt bei der Wasserdampfdestillation im Sumpf zurück, was zu einer erhöhten Ausbeute führt. Variante B ist demnach dem Wizinger-Verfahren^[77] (Literaturausbeute 9%) mit 11 % Ausbeute überlegen, allerdings stört die Toxizität des Nitrobenzols.

3.4.3.3 Addition von metallorganischen (C₁-Baustein-) Reagenzien

Die Umsetzung von Nitrilen ist ein elegantes Beispiel dafür, daß nicht nur Carbonylverbindungen, sondern auch Substrate mit anderen polaren Mehrfachbindungen, in diesem Fall einer C-N-Dreifachbindung, mit Grignard-Reagenzien umgesetzt werden können.

3.4.3.3.1 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) mittels Grignard-Reaktion

Nach P. Grammaticakis^[86] wird 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) mittels Addition eines fünffachen Überschusses von Methylmagnesiumiodid (MeMgI) an 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**) gewonnen. Die Ausbeute soll nach einer sehr allgemeinen gehaltenen Vorschrift für sämtliche *ortho*-, *meta*-, und *para*-substituierten *N,N*-Dimethylaminoacetophenone > 90 % betragen.

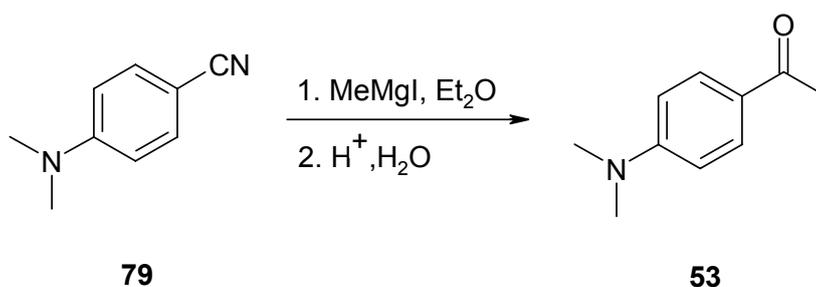


Abb.38 Addition von Methylmagnesiumiodid an 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**)

Zwecks Verifizierung der obig beschriebenen Reaktion wird nach Literaturvorschrift 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**) mittels Addition eines fünffachen Überschusses von Methylmagnesiumiodid (einem C₁-Baustein) umgesetzt.

Nach anschließender wäßrig-saurer Aufarbeitung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung erhält man ein Produktgemisch aus dem eingesetzten Nitril (**79**) und dem gewünschten Produkt (**53**), das man nach säulenchromatographischer Reinigung mit Chloroform in nur 6 proz. Ausbeute erhält.

Um durch acidere Bedingungen bei der wäßrigen Aufarbeitung eine bessere Ausbeute an 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) zu erhalten, wird bei der

Wiederholung des Versuchs die Reaktionslösung bei der Aufarbeitung auf Salzsäure (2 N) statt auf gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen.

Dies führt jedoch zu einer Verschlechterung des Ergebnisses, da nun fast ausschließlich das eingesetzte Nitril (**79**) im Produktgemisch vorliegt.

3.4.3.3.2 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) nach der Dubois-Methode

Durch Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Säurechloriden in Gegenwart äquimolarer Mengen von Kupfer(I)halogeniden (sog. Dubois-Methode^[87]) sind Ketone, insbesondere sterisch anspruchsvolle, in guten Ausbeuten darstellbar.

Demnach wird versucht *N,N*-Dimethylaminobenzoylchlorid (**80**) mit Methylmagnesiumiodid in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid zum gewünschten Acetophenon (**53**) umzusetzen.

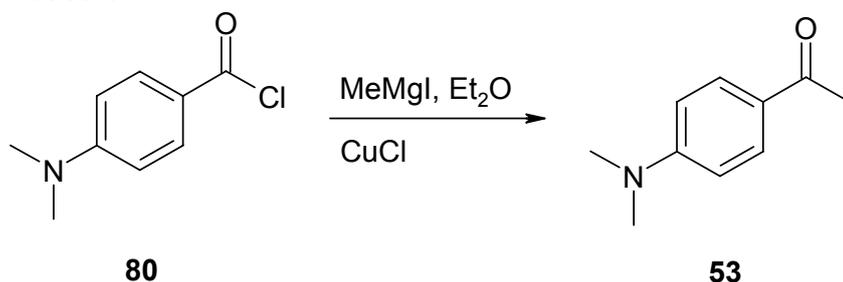


Abb.39 Addition von Methylmagnesiumiodid an *N,N*-Dimethylaminobenzoylchlorid (**80**) nach der Dubois-Methode^[87]

Das *N,N*-Dimethylaminobenzoylchlorid (**80**) wird dabei aufgrund seines hohen Preises selbst hergestellt. Nach einer Vorschrift von J. Decombe^[88] wird in einer zweistufigen Synthese 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd (**84**) in einer Schmelze aus Kaliumhydroxid einer Canizarro-Reaktion unterworfen und in dieser Oxidoreduktion in die 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoessäure (**85**) und den 4-*N,N*-Dimethylaminobenzylalkohol (**86**) zu gleichen Teilen überführt. Die Dimethylaminobenzoessäure (**85**), die mit 96 proz. Ausbeute - bezogen auf die Stoffmenge von 0.5 mol Produkt - erhältlich ist, wird sodann in Schwefelkohlenstoff (CS₂) mit Phosphorpentachlorid zum *N,N*-Dimethylaminobenzoylchlorid (**80**) mit einer Ausbeute von 45 % umgesetzt. Das Produkt muß nach erfolgter Isolierung umgehend im Feinvakuum getrocknet und in einem mit Argon gefüllten Schlenk-Kolben aufbewahrt werden (siehe Abb. **40**).

Die Umsetzung des *N,N*-Dimethylaminobenzoylchlorid (**80**) nach der Dubois-Methode liefert das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einem Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (1:1) mit einer Ausbeute von 56 %.

3.4.3.3.3 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) nach Gilman

Die Verbindungen des stark elektropositiven Lithiums sind reaktiver als Grignard-Verbindungen, zeigen aber grundsätzlich analoge Reaktionen. Für Umsetzungen mit Carbonylverbindungen verwendet man sie gewöhnlich nur, wenn Substrate geringerer Reaktivität vorliegen.

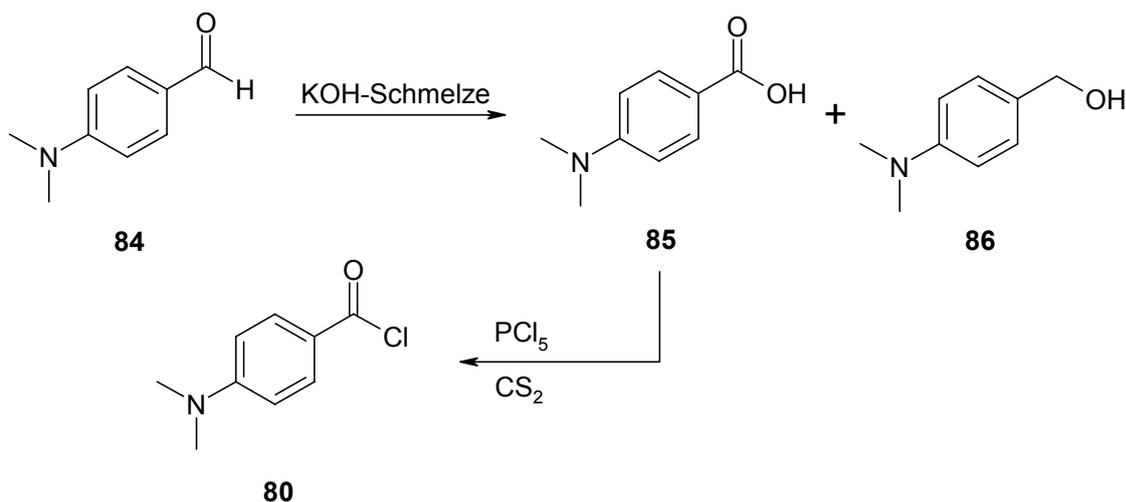


Abb.40 Darstellung von *N,N*-Dimethylaminobenzoylchlorid (**80**) nach J. Decombe ^[88]

Da die Grignard-Reaktion unter Verwendung von Methylmagnesiumiodid offenbar nur bei Einsetzung des Säurechlorids (**80**) in Gegenwart äquimolarer Mengen von Kupfer(I)chlorid erfolgreich Verbindung (**53**) mit zufriedenstellender Ausbeute liefert, wird im Folgenden alternativ das Dimethylaminobenzonitril (**79**) mit (C₁-Baustein-) Reagenzien auf Lithiumbasis umgesetzt.

H. Gilman und R.H. Kirby ^[89] berichten in diesem Zusammenhang von einer erfolgreichen Umsetzung von 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**) mit Methyllithium in etherischer Lösung bei Raumtemperatur zum Acetophenon (**53**) mit einer Ausbeute von 45 %:

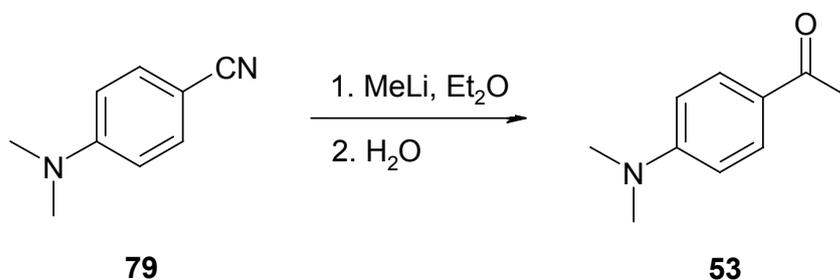


Abb.41 Reaktion von Methyllithium mit 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**) nach H. Gilman und R.H. Kirby ^[89]

Zwecks Verifizierung der obig beschriebenen Reaktion wird nach der Literaturvorschrift 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**) mit Methyllithium umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion muß darauf geachtet werden, daß die wäßrige Aufarbeitung, sehr vorsichtig erfolgt. Besonders die Zugabe der ersten Tropfen an Wasser muß wohldosiert erfolgen, da eine Hydrolyse heftig einsetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit einem Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat erhält man das 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) analysenrein mit einer Ausbeute von 65 %.

In der Literatur wird nach H. Langhals und C. Rüchardt ^[90,91] vor der wäßrigen Aufarbeitung bei Umsetzungen mit Carbonsäuren (s.u) empfohlen, zwecks Zerstörung überschüssigen Methyllithiums 0.5 mL Aceton zu der Reaktionslösung zu

geben, da dies verhindert, daß bereits entstandenes Methylketon nukleophil durch noch überschüssig vorhandenes Methyllithium angegriffen und zum tertiären Alkohol umgewandelt werden kann, was zu Lasten an Ausbeute der Zielverbindung geht. In der vorliegenden Arbeit wurde auf diese Maßnahme verzichtet, da bei mehrmaligen Pilotversuchen eine derartige Zugabe immer um ca. 15 % niedrigere Ausbeuten der Zielverbindung (**53**) mit sich gebracht hat.

Ferner darf nicht unerwähnt bleiben, daß nach C. Tegner^[92] Methylketone in guten Ausbeuten aus der Reaktion der entsprechenden Carbonsäure mit Methyllithium erhältlich sind. Wie in Vorversuchen hierzu festgestellt wurde, versagt diese Methode allerdings bei dem Versuch 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoesäure (**85**) mit Methyllithium zum Acetophenon (**53**) umzusetzen.

3.4.3.3.4 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) nach der Malonestermethode

Zum Abschluß soll geprüft werden, ob die Synthese von (**53**) nach der Malonestermethode^[93,94] in befriedigenden Ausbeuten möglich ist. Das zuvor hergestellte *N,N*-Dimethylaminobenzoylchlorid (**80**) wird hierbei mit Magnesiummalonester (**87**), einem latenten C₁-Baustein, zur Reaktion gebracht. Das Acetophenon (**53**) wird durch saure Hydrolyse des Benzoylmalonesters (**88**) mit einer Mischung aus konz. Schwefelsäure und Propionsäure und sich anschließender Decarboxylierung mit einer passablen Ausbeute von 33 % erhalten.

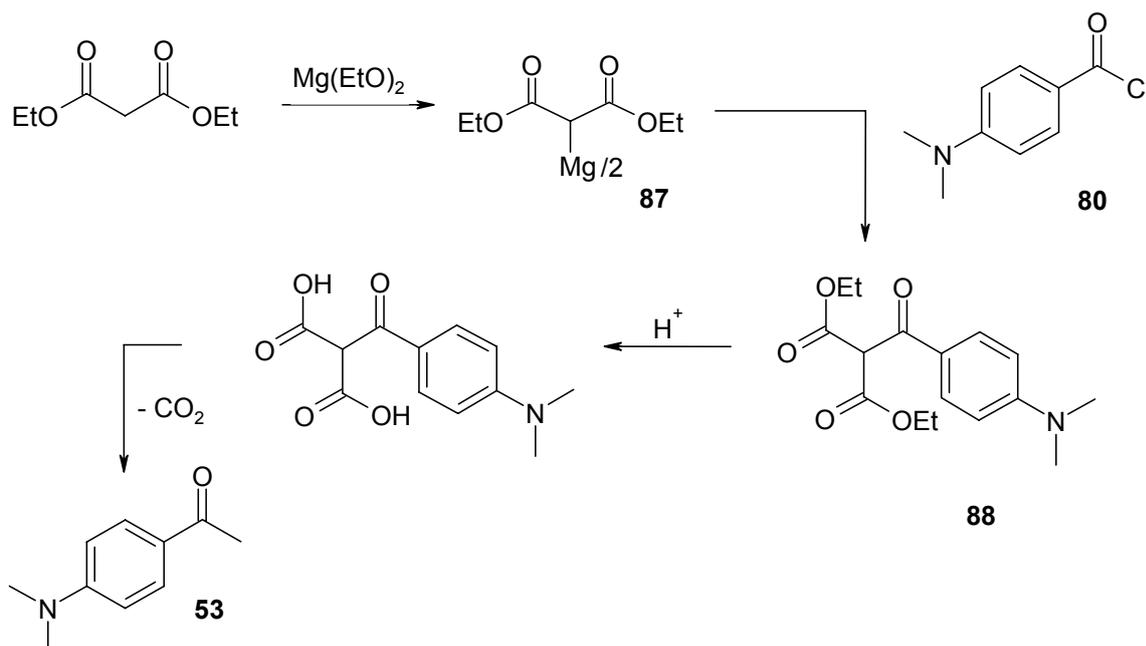


Abb.42 Darstellung von 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) nach der Malonestermethode^[93,94]

Wie man der untenstehenden Tabelle entnehmen kann, liefern die unterschiedlichen Methoden der Addition von metallorganischen (C₁-Baustein-) Reagenzien an das jeweilige Substrat - mit Ausnahme der herkömmlichen Grignard-Reaktion – zufriedenstellende bis gute Ausbeuten an 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**).

Method	Edukt	C ₁ -Baustein	Ausbeute an Produkt (53)
Grignard-Reaktion ^[86]	Benzonitril (79)	MeMgI	6 %
Dubois-Methode ^[87]	Benzoylchlorid (80)	MeMgI	56 %
Gilman-Methode ^[89]	Benzonitril (79)	MeLi	65 %
Malonestermethode ^[93,94]	Benzoylchlorid (80)	Mg-Malonester	33 %

Tabelle 3: Übersicht über die Methoden der Addition von metallorganischen (C₁-Baustein-) Reagenzien

So konnte durch Anwendung der Dubois-Methode ^[87] die Ausbeute an Acetophenon (53) bezogen auf das eingesetzte Nitril (79) um 50 % erhöht werden.

Die Gilman-Methode ^[89] konnte durch die optimierte Aufarbeitung in ihrer Ausbeute im Vergleich zur Literaturangabe um 20 % erhöht werden. Als elegante Alternative konnte 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (53) durch die Malonestermethode ^[93,94] mit 33 proz. Ausbeute dargestellt werden.

3.4.3.4 Heck-Reaktion von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin mit *N*-Vinylpyrrolidon

Bedingen die Methoden der Addition von metallorganischen (C₁-Baustein-) Reagenzien Ausgangsmaterialien die teilweise, v.a. in großem Maßstab, schwer handhabbar sind (strikter Ausschluß von Feuchtigkeit, Schutzgasatmosphäre), so wäre eine leistungsfähige Darstellungsweise wünschenswert, die nicht empfindlich gegenüber Spuren von Feuchtigkeit ist.

Im letzten hier untersuchten Reaktionsweg zur Optimierung des synthetischen Zugangs zu 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (53) soll deshalb mit Hilfe einer Heck-Reaktion von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (81) mit *N*-Vinylpyrrolidon (82) und anschließender Hydrolyse die Zielverbindung (53) dargestellt werden ^[95]:

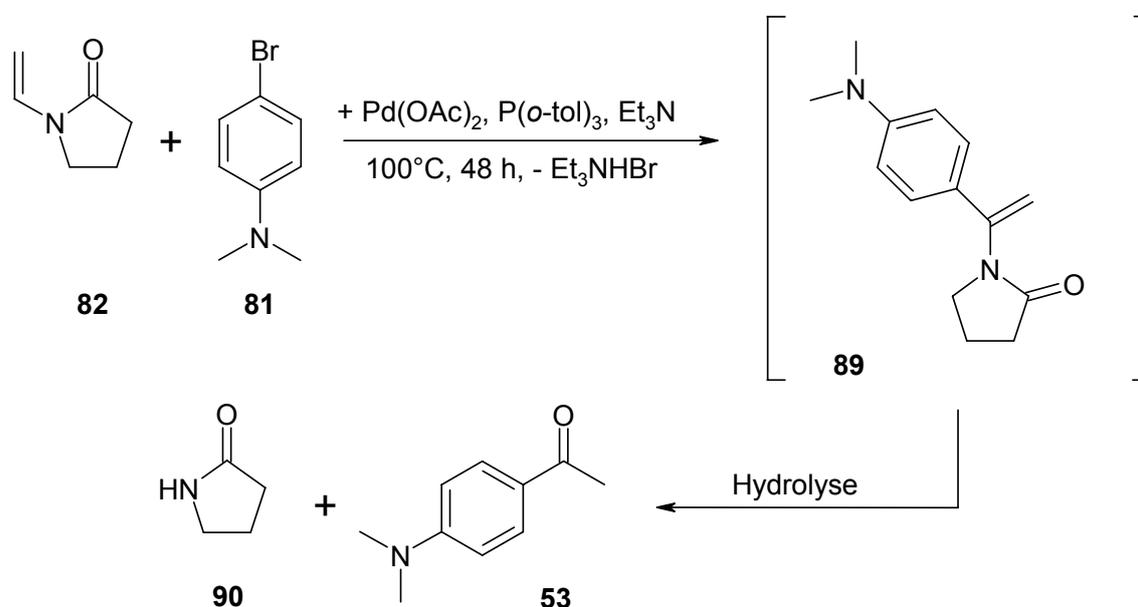


Abb.43 Darstellung von 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (53) mittels Heck-Reaktion von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (81) mit *N*-Vinylpyrrolidon (82) und anschließender Hydrolyse

Nach R.F. Heck ^[95] tendieren Olefine mit elektronenreichen Substituenten, wie das *N*-Vinylpyrrolidon (**82**), dazu bis zu einem gewissen Anteil, statt des 1-Aryl-Addukts, zusätzlich das 2-Aryl-Addukt zu bilden. Bei Einsatz von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**81**) als Arylierungsmittel wird nach R.F. Heck ^[95] hauptsächlich das 2-Aryl-Addukt (**89**) gebildet, das sich im Anschluß sofort unter Einwirkung von Feuchtigkeit zum 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (**53**) hydrolytisch zersetzt, und das isolierte Produkt (**53**) mit einer Ausbeute von 57 % liefert. Die Bildung des entsprechenden 1-Aryl-Addukts wird in diesem Fall nach Literaturangaben nicht beobachtet, und ist für die vorliegende Arbeit nutzlos.

Zwecks Verifizierung der obig beschriebenen Reaktion wird nach der Literaturvorschrift 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**81**) mit *N*-Vinylpyrrolidon (**82**) mittels Heck-Reaktion umgesetzt. Als nachteilig kann die lange Reaktionszeit von 48 Stunden angesehen werden, zumal nach Beendigung der Reaktion das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Chloroform gereinigt werden muß. Man erhält das gewünschte Acetophenon (**53**) analysenrein mit einer Ausbeute von 41 %.

3.4.3.5 Résumé

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das praktikabelste Verfahren die optimierte Gilman-Methode ist, die das Acetophenon (**53**) in 65 proz. Ausbeute liefert.

Aufgrund der sich unvollständig vollziehenden Methylierung des 4-Aminoacetophenons (**76**), und der damit verbundenen Bildung der Monomethylverbindung (**77**) als schwierig abzutrennendem Nebenprodukt, sowie der niedrigen Ausbeuten bei den unterschiedlichen Varianten der Friedel-Crafts-Acylierung, versagen beide Reaktionswege in Hinsicht der „atom economy“, da das stöchiometrische Verhältnis aus Ausgangs- und Zielverbindung in keinem vertretbaren Rahmen erscheint ^[96].

Immerhin liefert die Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**) mit Acetylchlorid in Nitrobenzol das Acetophenon (**53**) mit 11 % Ausbeute.

Die unterschiedlichen Methoden der Addition von metallorganischen (C₁-Baustein-) Reagenzien machen die Zielverbindung (**53**) mit einer Ausnahme mit guten Ausbeuten zugänglich (siehe Tab. 3). Die Malonester-methode sowie die Heck-Reaktion erweisen sich als elegante Alternative mit jeweils zufriedenstellenden Ausbeuten an Acetophenon (**53**) mit 33 bzw. 41 %.

3.4.4 Darstellung funktionalisierter Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide

Der Aufbau von größeren chemischen Strukturen, wie der Zielverbindung (**12**), setzt die gezielte Synthese von funktionalisierten Vorstufen voraus. Zur Anwendung von Kupfer-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen auf Perylenfarbstoffe müssen für die Durchführung im homogenen Medium lösliche Derivate mit geeigneten funktionellen Gruppen, wie z.B. einem freien NH-Carbonsäureimid, synthetisiert werden. Von der Synthesestrategie (siehe Abschnitt 3.3) her stellt das *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) eine sehr gut geeignete Kupplungskomponente dar, deren Darstellung - wie auch die des im Laufe der Arbeit noch benötigten funktionalisierten Perylenfarbstoffes (**93**) - im Folgenden beschrieben werden soll.

3.4.4.1 Darstellung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**)

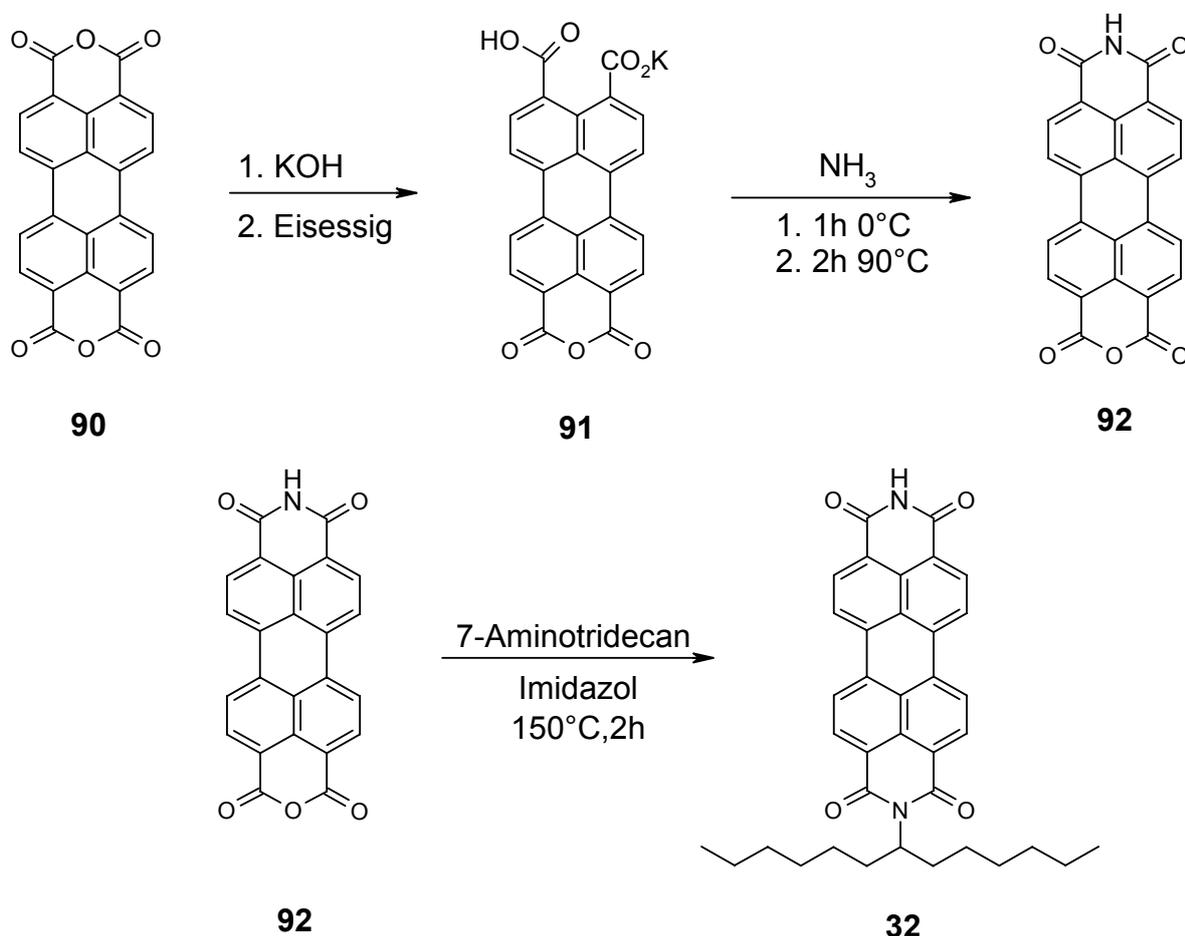


Abb.44 Darstellung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) nach dem Tröster-Verfahren^[97,98]

Das *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) wird nach dem Tröster-Verfahren^[97,98] in einer dreistufigen Synthese ausgehend von dem im technischen Maßstab beziehbaren Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**90**) dargestellt.

Im ersten Syntheseschritt, einer einseitig alkalischen Verseifung des Bisanhydrids (**90**), die nach 90 Minuten Reaktionszeit durch Zugabe von Eisessig beendet wird, entsteht das Perylen-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäure-kaliumsalz (**91**) als maronfarbener Feststoff in 96 proz. Ausbeute.

Im Folgeschritt wird das Monokalium-Salz (**91**) mit verdünnter Ammoniaklösung bei tiefen Temperaturen (0°C) umgesetzt. Hierbei kommt es zur Bildung des entsprechenden Säureamids. Die darauffolgende saure Aufarbeitung bewirkt den Ringschluß des Säureamids mit der zweiten Carboxylgruppe zum Imid. Man erhält das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**92**) als rotbraunen, pulvrigen Feststoff mit einer Ausbeute von 78 %.

Die Umsetzung von (**92**) mit 7-Aminotridecan erfolgt nach Langhals et al. [99] in geschmolzenem Imidazol. Das freie NH-Carbonsäureimid (**32**) wird nach erfolgter säulenchromatographischer Reinigung mit einer Chloroform/Eisessig-Mischung (10:1) als weinroter Feststoff in 55 proz. Ausbeute erhalten.

3.4.4.2 Darstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**)

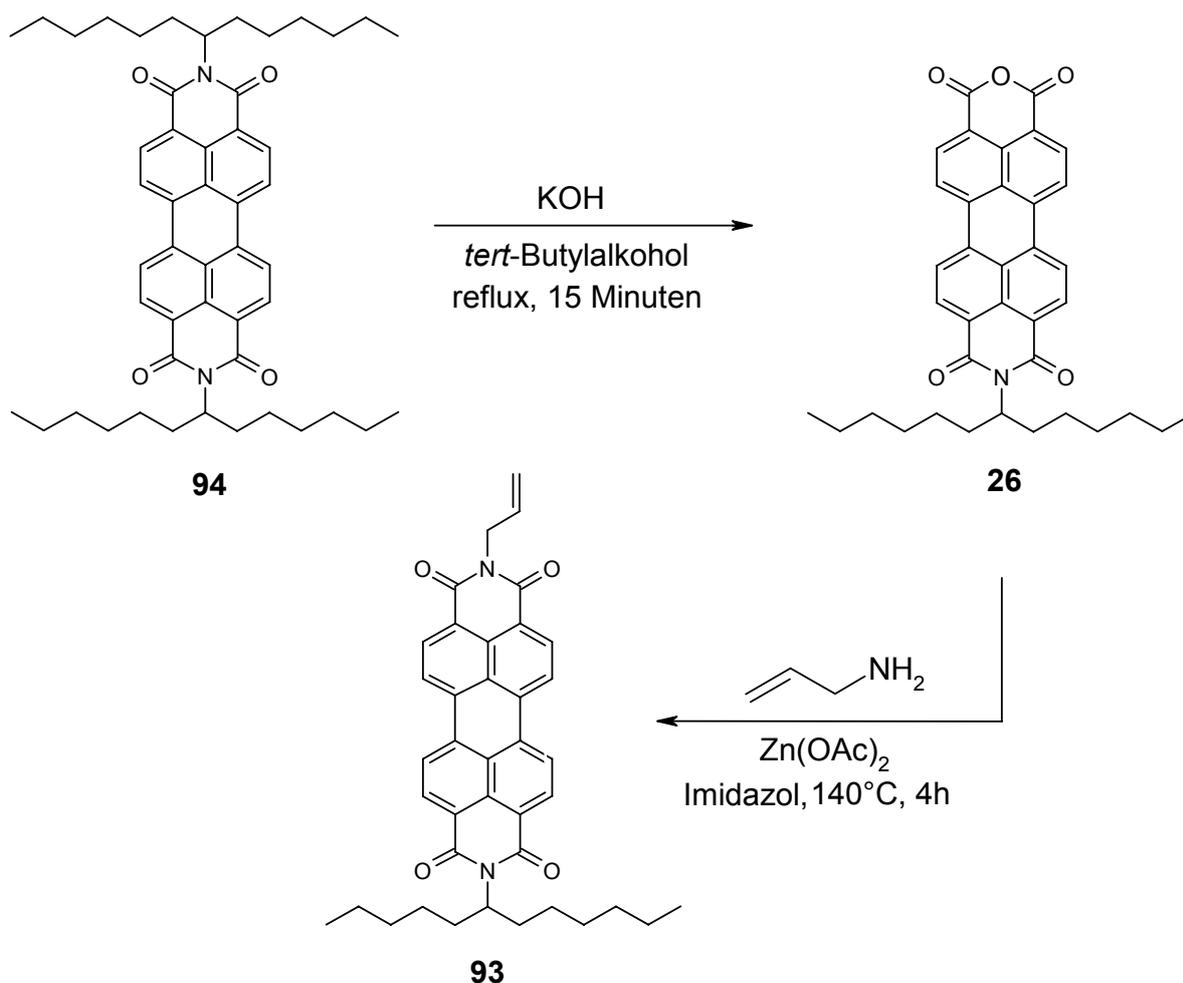


Abb.45 Darstellung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) [99,100]

Als Kupplungskomponente für die sich im Laufe der Arbeit als notwendig erweisende Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktion (Heck-Reaktion, Abschnitt 3.6) wird ein Perylenfarbstoff benötigt, der an einem seiner aliphatischen Substituenten eine terminale Doppelbindung aufweist, um der in der Problemstellung geforderten Struktur der Zielverbindung (**12**) weitestgehend nahe zu kommen. Hierbei stellt das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) einen gut zu synthetisierenden Baustein dar.

Das Allylimid (**93**) wird ausgehend vom *N,N'*-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebismid (S-13, **94**) über das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-monoanhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**26**) und dessen Kondensation mit Allylamin synthetisiert (siehe Abb. **45**).

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-monoanhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**26**) wird durch einseitige Verseifung von (**94**) mit überschüssigem Kaliumhydroxid in siedendem *tert*-Butylalkohol dargestellt.

Bei entsprechender Reaktionsführung - Reaktionszeit unter 15 Minuten und sofortige Quenchung der Reaktion mittels Zugabe eines Gemisches von gleichen Teilen an Eisessig und Salzsäure - ist eine beidseitige Verseifung vollständig vermeidbar. Man erhält Verbindung (**26**) als dunkelroten Feststoff durch Elution mit einer Chloroform/Eisessig-Mischung (10:1) in 75 proz. Ausbeute.

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) wird analog zum Verfahren nach Langhals et al.^[99] durch Kondensation von (**26**) mit Allylamin im dreifachen Überschuß in geschmolzenem Imidazol dargestellt^[100]. Das Rohprodukt wird über Kieselgel mit Dichlormethan säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält einen hellroten Feststoff mit einer Ausbeute von 74 %.

3.4.5 Darstellung funktionalisierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole

Nach der erfolgreichen Darstellung der *para*-substituierten Aryllactamester (3.4.1) und der aromatisch substituierten Benzonitrile (3.4.2) können die entsprechend funktionalisierten DPP-Farbstoffe gezielt synthetisiert werden, um als benötigte, in organischen Solventien lösliche Vorstufen für Kupfer-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen zur Verfügung zu stehen. Ihre Darstellung soll im Folgenden beschrieben werden.

3.4.5.1 Darstellung symmetrisch und unsymmetrisch substituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole

Nach dem eingangs vorgestellten Darstellungsverfahren für unsymmetrisch substituierte DPP-Farbstoffe nach A. Iqbal und J. Pfenninger^[15] gelingt es bei entsprechender Reaktionsführung 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**39**) in *tert*-Amylalkohol unter basenkatalytischer Wirkung von Natrium-*tert*-amylat mit Benzonitril (**13**) zu kondensieren. Man erhält 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“, **2**) mit einer Ausbeute von 71 %. Ebenfalls lassen sich über dieses Verfahren aus demselben Aryllactamester (**39**) mit 4-Brombenzonitril (**95**) bzw. 4-Iodbenzonitril (**59**) die DPP-Pigmente 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**96**) bzw. 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**97**) erfolgreich in 65 bzw. 32 proz. Ausbeute darstellen.

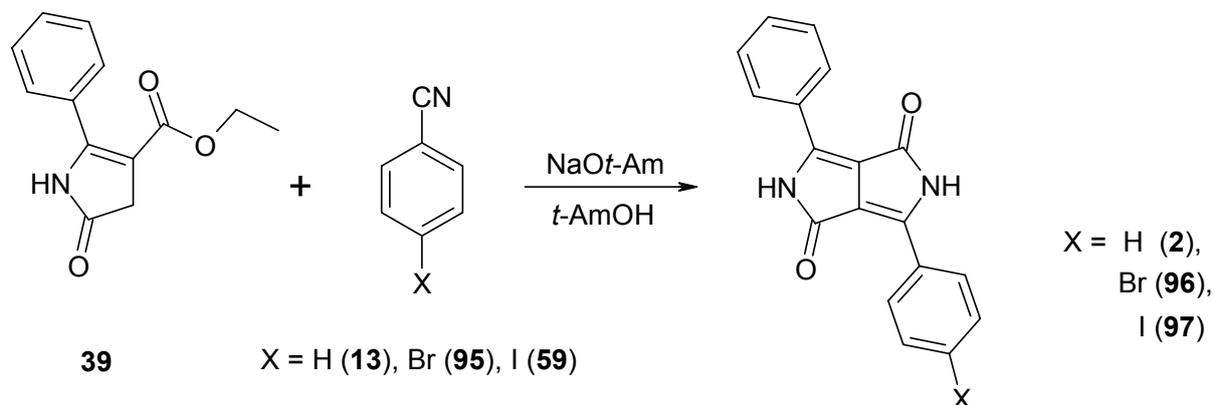


Abb.45 Darstellung symmetrisch und unsymmetrisch substituierter DPP-Pigmente (**2**, **96** und **97**)

Alle drei literaturbekannten Verbindungen (**2**, **96** und **97**) sind rot und erweisen sich in organischen Lösungsmitteln als unlöslich. Sie werden im Verlauf der Arbeit benötigt, um als weitere Ausgangsmaterialien für die Darstellung von *N*-substituierten DPP-Farbstoffen zur Verfügung zu stehen.

3.4.5.2 Darstellung funktionalisierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole ausgehend von einem alkylierten Aryllactamester

In diesem Abschnitt sollen neuartige DPP-Farbstoffe dargestellt werden, die in *para*-Position des jeweiligen Phenylringes *tert*-butyliert bzw. halogeniert sind. Als Ausgangsmaterial für die entsprechenden Synthesen dient das 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on (**52**), das nach dem Verfahren von A. Iqbal und J. Pfenninger^[15] in analoger Reaktionsführung zu 3.4.5.1 mit 4-Brombenzonitril (**95**) bzw. 4-Iodbenzonitril (**59**) umgesetzt wird.

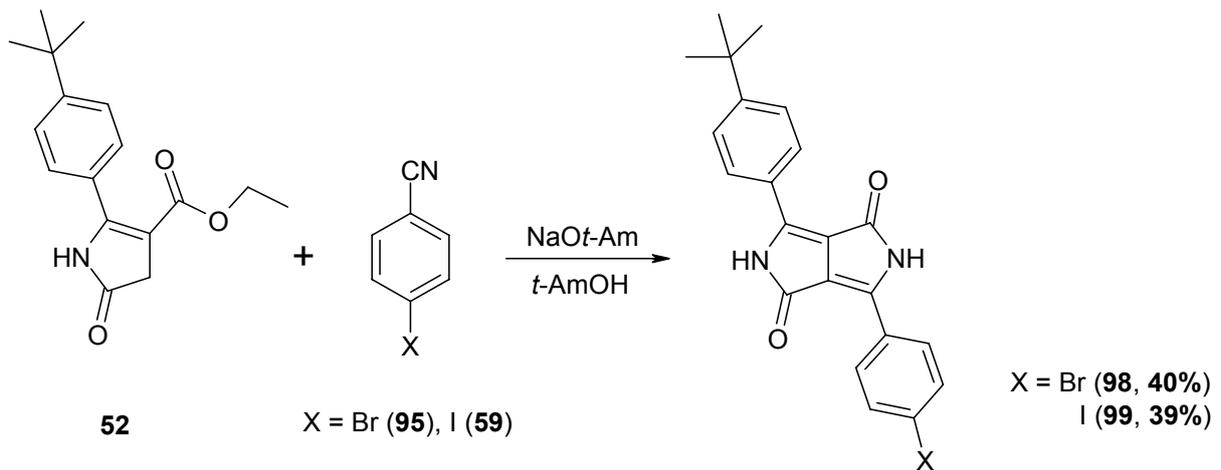


Abb.46 Darstellung von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*tert*-butylphenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**98**) und 1,4-Dihydro-3-(4'-*tert*-butylphenyl)-6-(4'-iodphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**99**)

Man erhält die Verbindungen 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*tert*-butylphenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**98**) und 1,4-Dihydro-3-(4'-*tert*-butylphenyl)-6-(4'-iodphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**99**) analysenrein als rote, in organischen Lösungsmitteln unlösliche, Substanzen in 40 bzw. 39 proz. Ausbeute.

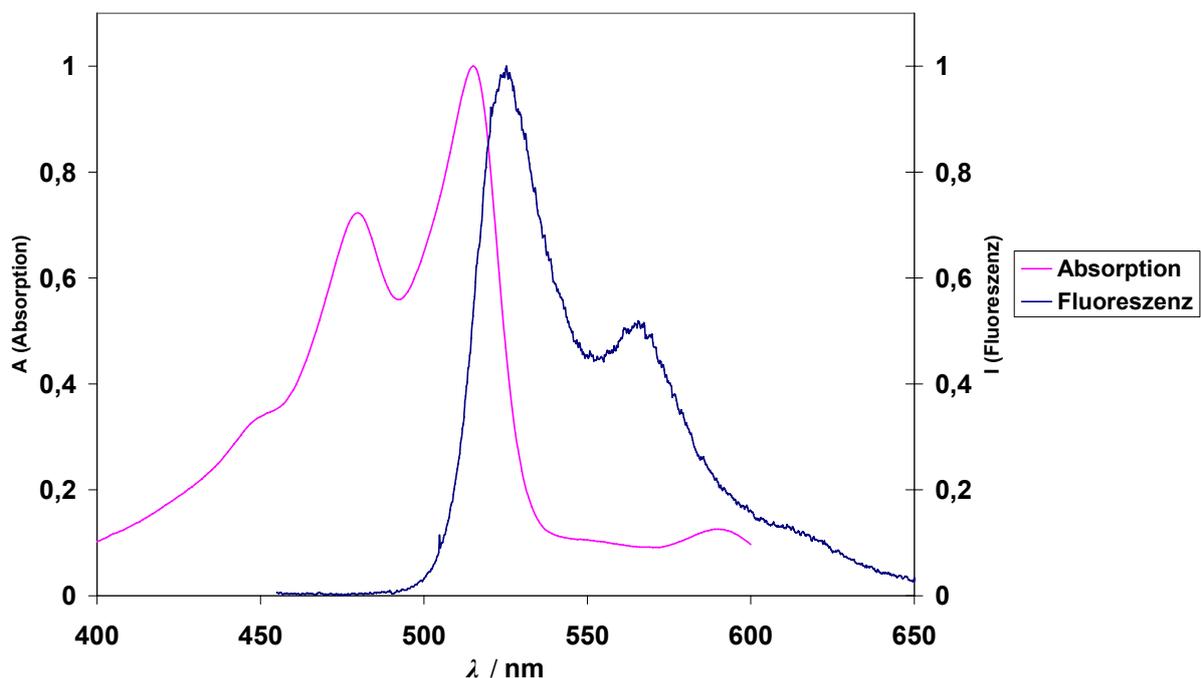


Abb.47 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**98**)

Das 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**98**) kann desweiteren - wie im folgenden Abschnitt angegeben wird - ebenso gut mittels Kondensation des *para*-bromierten Aryllactamesters (**44**) mit dem entsprechenden Nitril (**64**) in sehr viel größerer Ausbeute dargestellt werden.

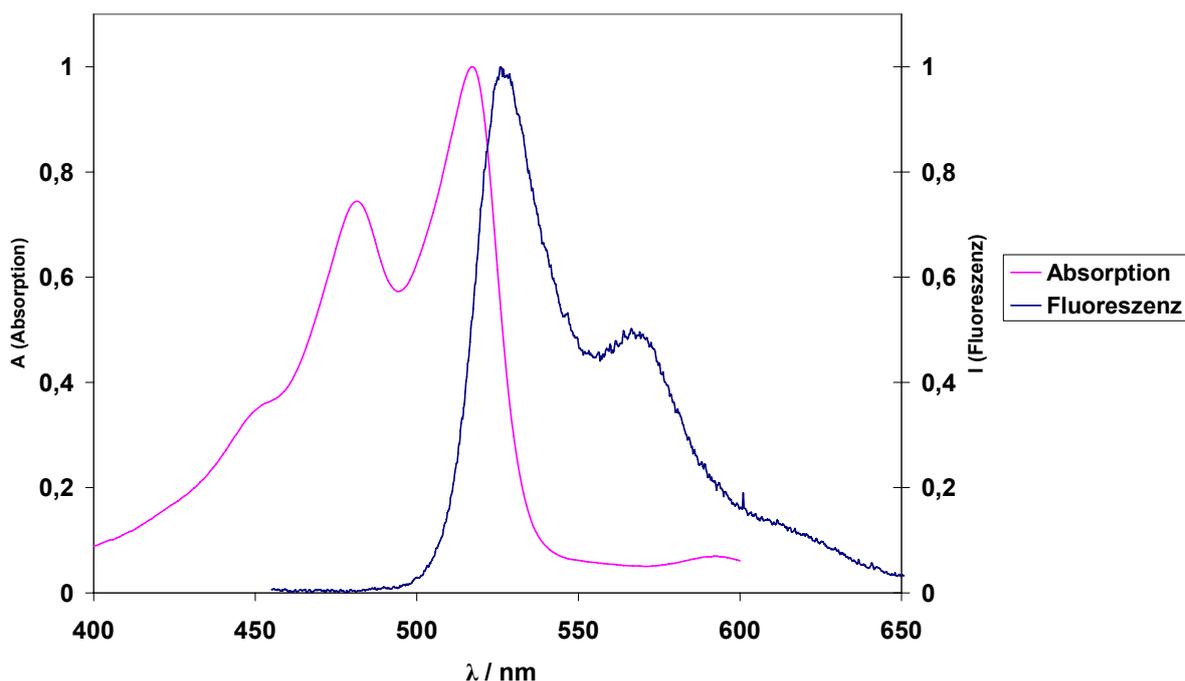


Abb.48 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 1,4-Dihydro-3-(4'-*tert*-butylphenyl)-6-(4'-iod-phenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**99**)

3.4.5.3 Darstellung funktionalisierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole ausgehend von einem bromierten Aryllactamester

Wie aus Abb. 49 ersichtlich ist, werden ausgehend von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on (**44**) bei analoger Reaktionsführung zu 3.4.5.1 mittels basenkatalysierter Kondensation mit verschiedenartig substituierten Benzonnitrilen (**64,69,79,95**) drei neuartige DPP-Farbstoffe synthetisiert.

Man erhält hierbei durch einen alternativen Syntheseschritt das bereits aus 3.4.5.2 bekannte 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**98**) in deutlich höherer Ausbeute von 69 %.

Um durch eine zusätzlich eingeführte *tert*-Butylgruppe eine deutliche Zunahme der Löslichkeit des 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrols (**102**) zu realisieren wird der *para*-bromierte Aryllactamester (**44**) mit 3,5-Di-*tert*-butylbenzonnitril (**69**) umgesetzt. Man erhält das 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**102**) als neues Rotpigment in 20 proz. Ausbeute.

Für einen alternativen Darstellungsversuch des interessanten DPP-Farbstoffs 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**70**) mittels einer Kupfer(I)iodid-katalysierten C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktion mit methanolischer Dimethylamin-Lösung (siehe Abschnitt 3.8.1) wird das DPP-Pigment 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4'-bromphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**100**) als Ausgangsmaterial benötigt. Nach dem Verfahren von A. Iqbal^[15] wird bei analoger Reaktionsführung der symmetrisch dibromierte DPP-Farbstoff (**100**) mit einer Ausbeute von 74 % erhalten.

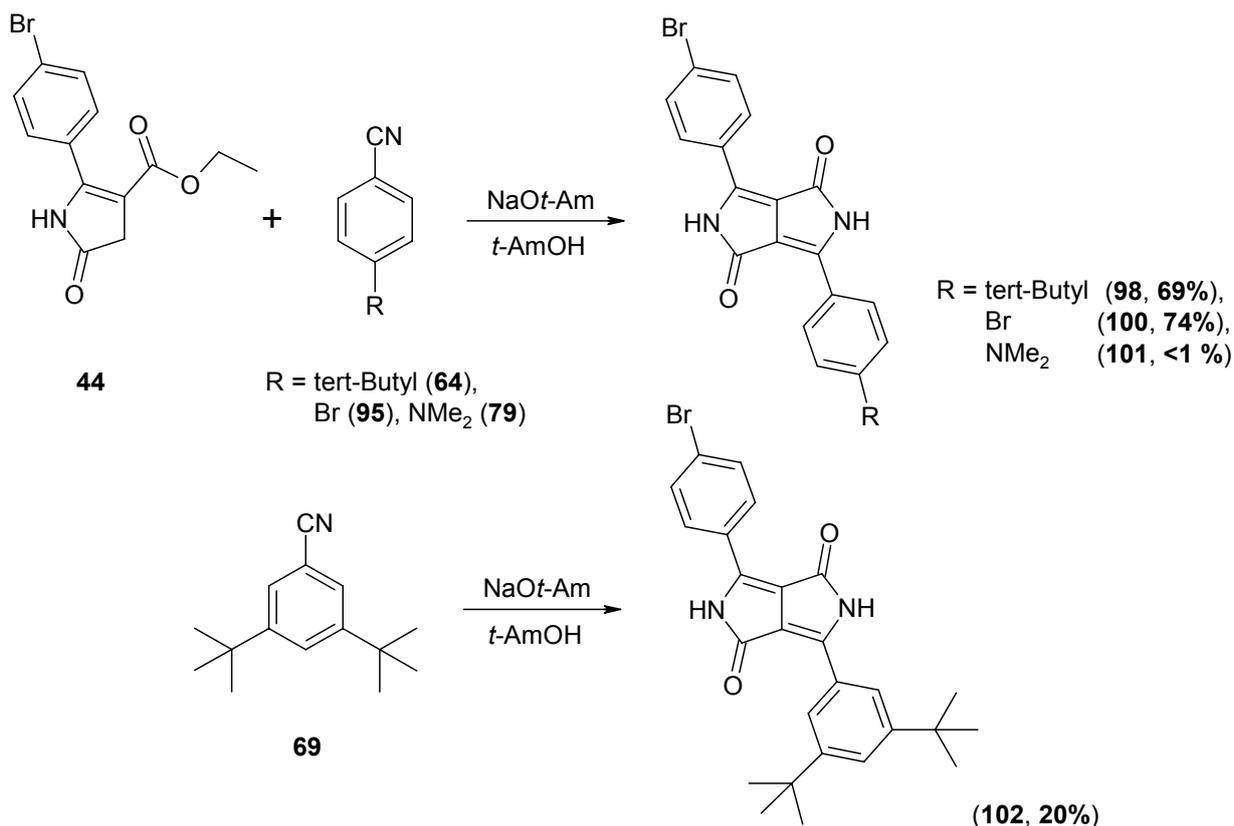


Abb.49 Darstellung funktionalisierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole (**98**,**100-102**) und die dazugehörigen Ausbeuten

Interessant erscheint im Zusammenhang mit der Darstellung des DPP-Farbstoffes 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrolo-1,4-dion (**70**), ob das entsprechende Derivat, bei dem eine NMe₂-Gruppe durch ein Br-Atom substituiert ist, in besserer Ausbeute zugänglich ist. Interessant sind ferner die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften dieser neuartigen Verbindung. Aus diesem Grund wird der *para*-bromierte Aryllactamester (**44**) nach obigen Verfahren mit 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**) umgesetzt. Die Reaktion verläuft mit schlechter Ausbeute (< 1%), man erhält das 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**101**) als dunkelvioletten Farbstoff.

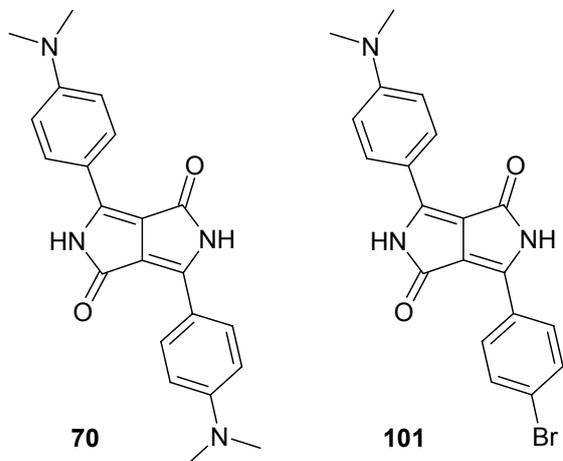


Abb.50 *para*-Dimethylamino-substituierte DPP-Farbstoffe (**70**) und (**101**)

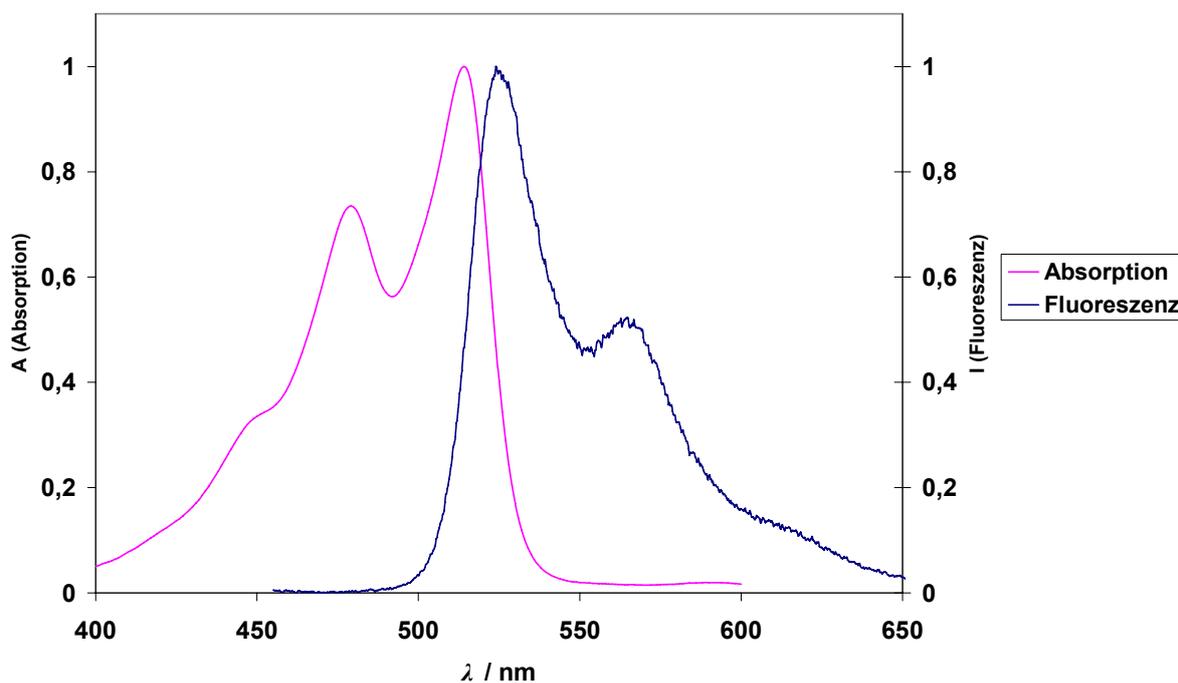


Abb.51 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**102**)

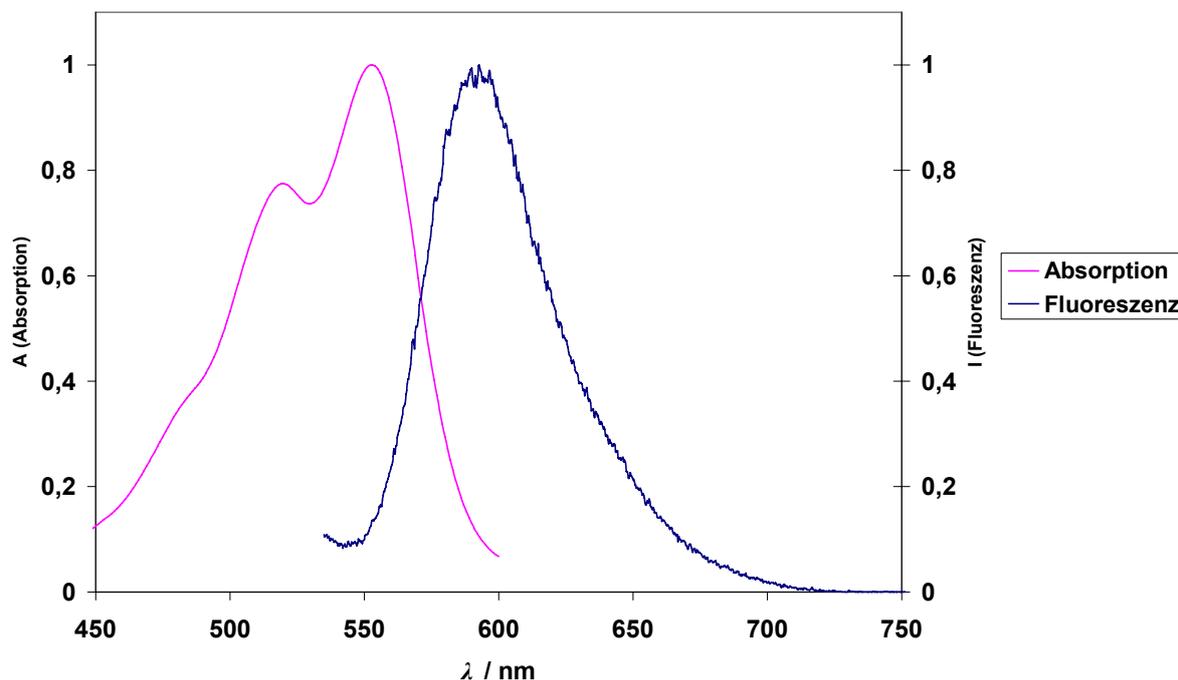


Abb.52 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**101**)

Eine alternative Umsetzung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrrolin-2-on (**56**) mit 4-Brombenzonnitril (**95**) gelingt nicht.

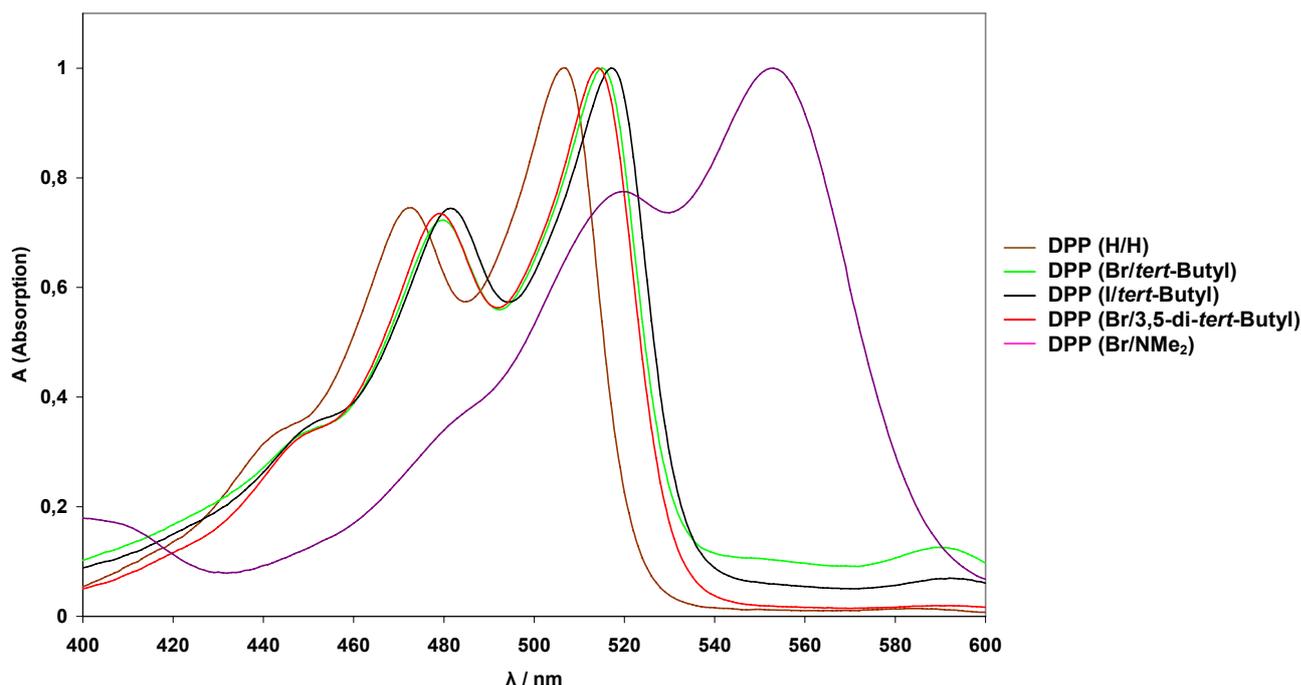


Abb.53 UV/Vis – Absorptionsspektren der DPP-Farbstoffe DPP (H/H) (**2**), DPP (Br/*tert*-Butyl) (**98**), DPP (I/*tert*-Butyl) (**99**), DPP (Br/3,5-di-*tert*-Butyl) (**102**) und DPP (Br/NMe₂) (**101**)

3.4.5.4 UV/Vis-Absorptions -und Fluoreszenzspektren der neuartigen DPP-Farbstoffe

Man sieht in allen UV/Vis-Spektren der neuartigen DPP-Farbstoffe (Abb. **53**), daß die Absorptionskurven bei den Verbindungen (**98**), (**99**), (**101**) und (**102**) aus zwei Banden und einer Schulter bestehen.

In Abb. **53** sind die Absorptionskurven der verschiedenartig substituierten DPP-Farbstoffe (Lösungsmittel DMSO) zum Vergleich aufgetragen. In allen Fällen ist gegenüber dem unsubstituierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol (**2**) eine bathochrome Verschiebung zu erkennen. Auffällig hierbei ist, daß der Einbau von zwei *tert*-Butyl-Gruppen keine weitere Rotverschiebung verursacht, als der Einbau von nur einer *tert*-Butylgruppe. So ist das Absorptionsmaximum von (**102**) sogar geringfügig schwächer bathochrom verschoben als bei (**98**) oder (**99**), was cum grano salis auf einen *para*-Effekt hindeutet ^[9]. Desweiteren ist auffällig, daß die iodsubstituierte Verbindung DPP (I/*tert*-Butyl) (**99**) gegenüber ihrem bromsubstituierten Derivat (**98**) eine marginal größere bathochrome Verschiebung aufweist, was im Einklang damit steht, daß in dieser neuen Verbindung (**99**) ein weniger elektronegativer Halogensubstituent in die Molekülstruktur eingebaut ist als bei DPP (Br/*tert*-Butyl) (**98**). Der Einbau einer Dimethylamino-Gruppe hat, wie zu erwarten ist, den größten Einfluß auf den Absorptionsverlauf. Wie in Abb. **53** erkenntlich ist, liegt hier mit $\Delta\lambda_{max} = 35$ bzw. 46 nm eine deutlich bathochrome Verschiebung im Vergleich zum *tert*-Butyl-substituierten (**98**) und dem Prototyp der DPP-Farbstoffe (**2**) vor.

Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen (**98**), (**99**) und (**102**) sind nahezu spiegelbildlich zum UV/VIS-Spektrum (siehe Abb. **47**, **48**, **51** und **52**). Der Stokes-Shift der neuen Farbstoffe ähnelt, mit Ausnahme des *para*-Dimethylamino-substituierten DPP-Farbstoffes (**101**), dem Wert nach dem 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**2**) (siehe Tabelle 4).

DPP-Farbstoff	Ausbeute	$\Delta\lambda_{max}$ (Stokes-Shift)	Fluo.- Φ -Ausbeute
DPP (H/H) (2)	71 %	10 nm	1.00
DPP (Br/ <i>tert</i> -Butyl) (98)	68 %	8 nm	1.00
DPP (I/ <i>tert</i> -Butyl) (99)	39 %	10 nm	1.00
DPP (Br/3,5-di- <i>tert</i> -Butyl) (102)	20 %	12 nm	1.00
DPP (Br/NMe ₂) (101)	< 1 %	41 nm	1.00

Tabelle 4: Fluoreszenzverhalten der neuartigen DPP-Farbstoffe (**98**), (**99**), (**101**) und (**102**) im Vergleich zu ihrem Prototyp (**2**)

Durch die starke Donor-Funktion der Dimethylamino-Gruppe weist Verbindung (**101**) nicht nur die größte bathochrome Verschiebung, sondern auch einen beachtlichen Stokes-Shift von $\Delta\lambda_{max} = 41 \text{ nm (cm}^{-1}\text{)}$ auf.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der neuartigen Verbindungen (**98**), (**99**), (**101**) und (**102**) betragen alle 100 % bezogen auf die Referenzsubstanz Perylen-3,4;9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (PTCTME) mit $\Phi = 1.00$ ^[101].

3.4.5.5 Résumé

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alle drei neu synthetisierten DPP-Farbstoffe (**98**), (**99**), und (**102**) in gut bis zufriedenstellenden Ausbeuten zugänglich sind. Wider Erwarten sind alle drei Substanzen überraschenderweise in organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Chloroform oder DMSO sehr schwer löslich, wobei letzteres Solvens für die Probenzubereitung bei UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen herangezogen werden kann. Allen drei Verbindungen sind ihre intensiv rote Farbe und ihre starke Fluoreszenz in Lösung (DMSO) gemein.

Des Weiteren ist 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**101**) mit schlechter Ausbeute (< 1%) als neuartiger dunkelvioletter Farbstoff darstellbar und zeigt ein Absorptions- und Fluoreszenzverhalten, das im Einklang mit *para*-Dimethylamino-substituierten DPP-Farbstoffen liegt.

Allgemein neigen Aryllactamester wie (**52**) und (**56**), die in *para*-Position Donor-Substituenten tragen, zu schlechteren Ausbeuten an 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrolen.

Für den Einsatz als C(Aryl)-*N*-Kupplungskomponenten kommen die neu synthetisierten DPP-Farbstoffe (**98**), (**99**), und (**102**) wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht in Betracht. Folglich muß versucht werden durch *N*-Substitution halogenerter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole geeignete Substanzen als entsprechende Ausgangsmaterialien darzustellen.

3.4.6 Darstellung *N*-mono- und *N,N*-disubstituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole

Nachdem die Einführung von *tert*-Butylgruppen in die Arylreste der 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole (**98**), (**99**) und (**102**) (siehe 3.4.5) nicht zu einer notwendigen Verbesserung der Löslichkeit geführt hat, wird mittels Alkyl-Substitution an den Lactam-Stickstoffatom ein neuer Lösungsansatz verfolgt ^[13,34].

Nach B. Tieke et al. ^[102] können symmetrisch substituierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole mit 1-Bromhexan unter Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) in die entsprechend *N*-substituierten Verbindungen umgewandelt werden.

In diesem Teil der Arbeit sollen die DPP-Pigmente 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“, **2**) sowie 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**96**) und 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**97**) analog nach obigen Verfahren mono- bzw. dihexyliert werden:

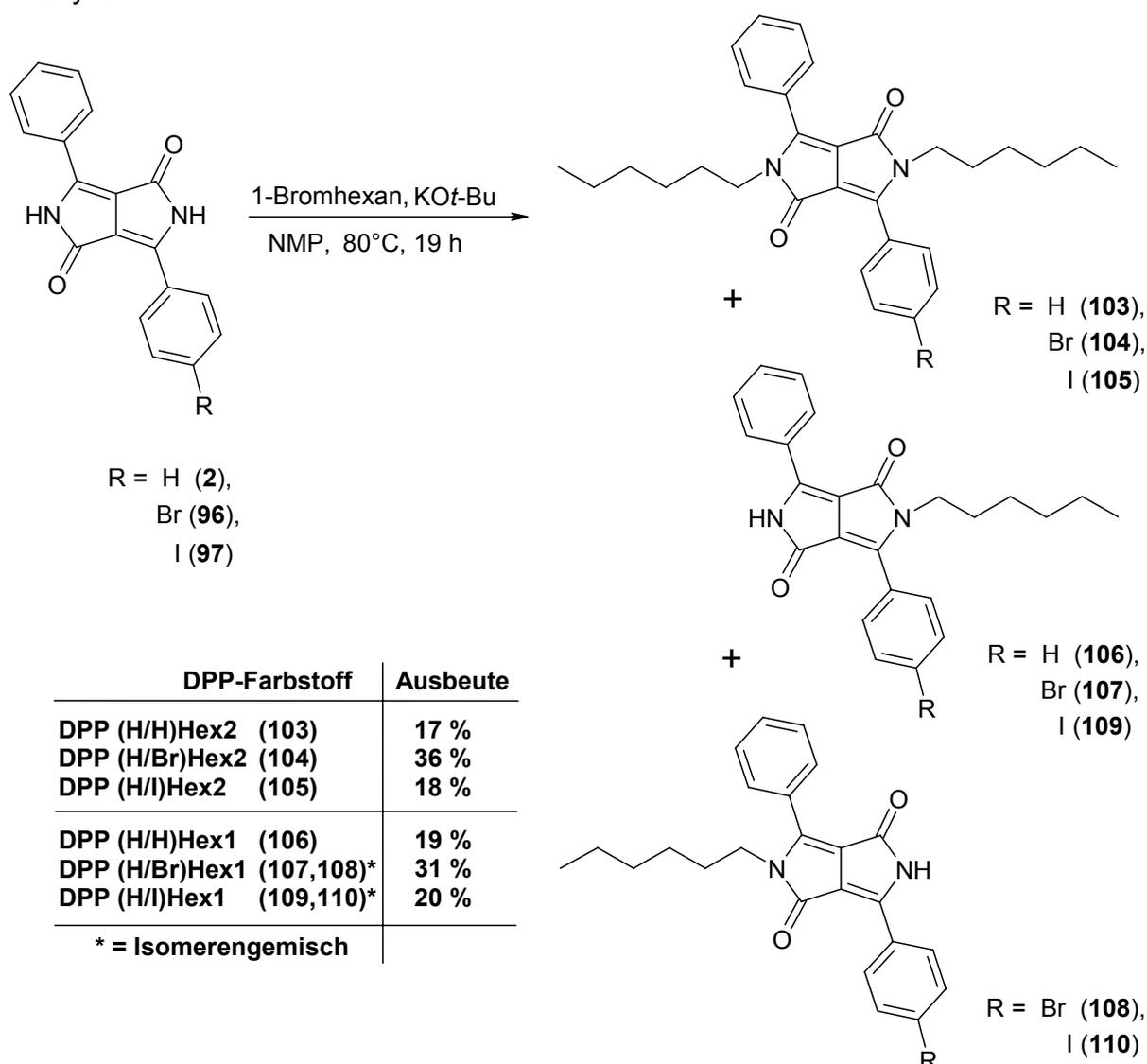


Abb.54 Darstellung von *N*-substituierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrolen

3.4.6.1 *N*-Mono- und *N,N*-Dihexylierung von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**2**)

Von Interesse für den weiteren Verlauf der Arbeit (siehe bitte Abschnitt 3.7.2) ist *N*-mono-hexyliertes „Ferrari-Rot“ (**106**). Die Synthese von 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**) kann wie in Abb. 55 zu sehen ist, zum einen gezielt aus dem vorstrukturierten Aryllactamester (**57**) in analoger Reaktionsführung zu 3.4.5.1 mittels Umsetzung mit Benzonitril (**13**), oder durch *N*-Alkylierung von (**2**) mit 1-Bromhexan unter Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat in NMP erfolgen:

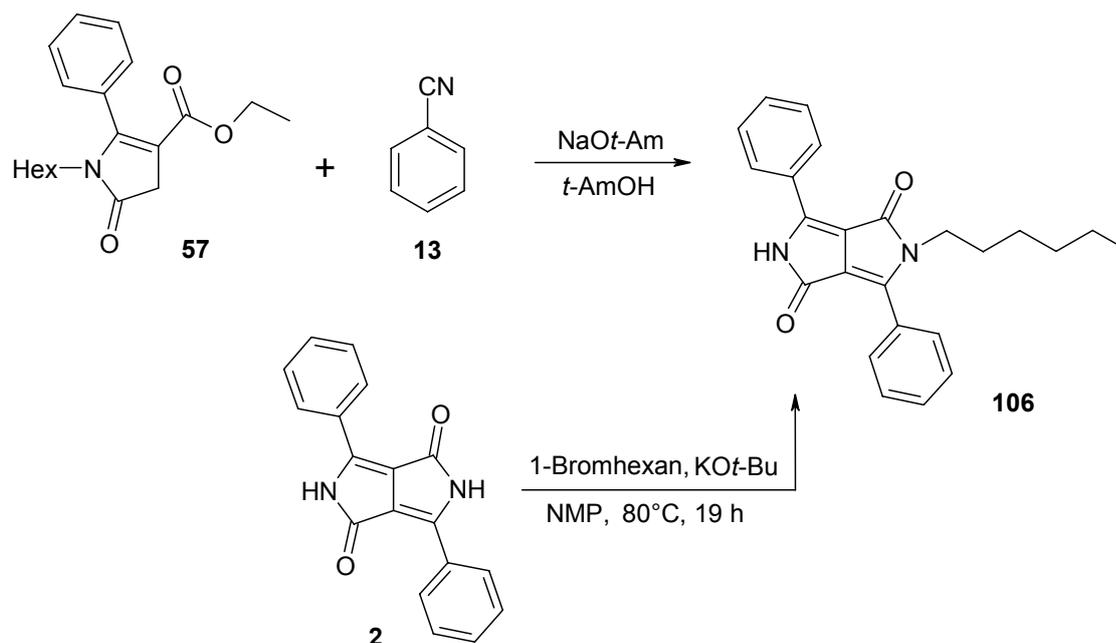


Abb.55 Darstellung von 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**) direkt aus dem α -Pyrrolinon (**57**) oder durch *N*-Alkylierung von „Ferrari-Rot“ (**2**)

Im Falle der direkten *N*-Monoalkylierung wird das *N*-Hexyl-4-ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**57**) nach dem Verfahren von A. Iqbal^[15] innerhalb einer Stunde zur vorliegenden Amylat-Lösung hinzugegeben, in der sich das Benzonitril (**13**) befindet. Nach weiteren 90 Minuten Kochen unter Rückfluß wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Nach erfolgter Aufarbeitung muß das braunschwarze Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan (1:10) gereinigt werden. Man erhält das Produkt (**106**) als leuchtend zinnoberroten Farbstoff in 6 proz. Ausbeute.

Wird hingegen versucht 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**2**) nach B. Tiede^[102] durch Alkylierung mit 1-Bromhexan in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat zu monoalkylieren, erhält man nach der Aufarbeitung des roten Rohproduktes und dessen säulenchromatographischen Reinigung im Eluat zwei leuchtend gelbe Hauptfraktionen, die das *N,N*-dihexylierte (2. Fraktion) sowie *N*-mono-hexylierte (3. Fraktion) Produkt enthalten. Das gewünschte *N*-mono-hexylierte Produkt (**106**) ist hierbei mit einer Ausbeute von 19 % zugänglich, während als Nebenprodukt das 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**) in 17 proz. Ausbeute anfällt.

Man erhält jeweils leuchtend zinnoberrote Farbstoffe, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper stark fluoreszieren. Beide Verbindungen (**103** und **106**) sind in organischen Lösungsmitteln erwartungsgemäß sehr gut löslich.

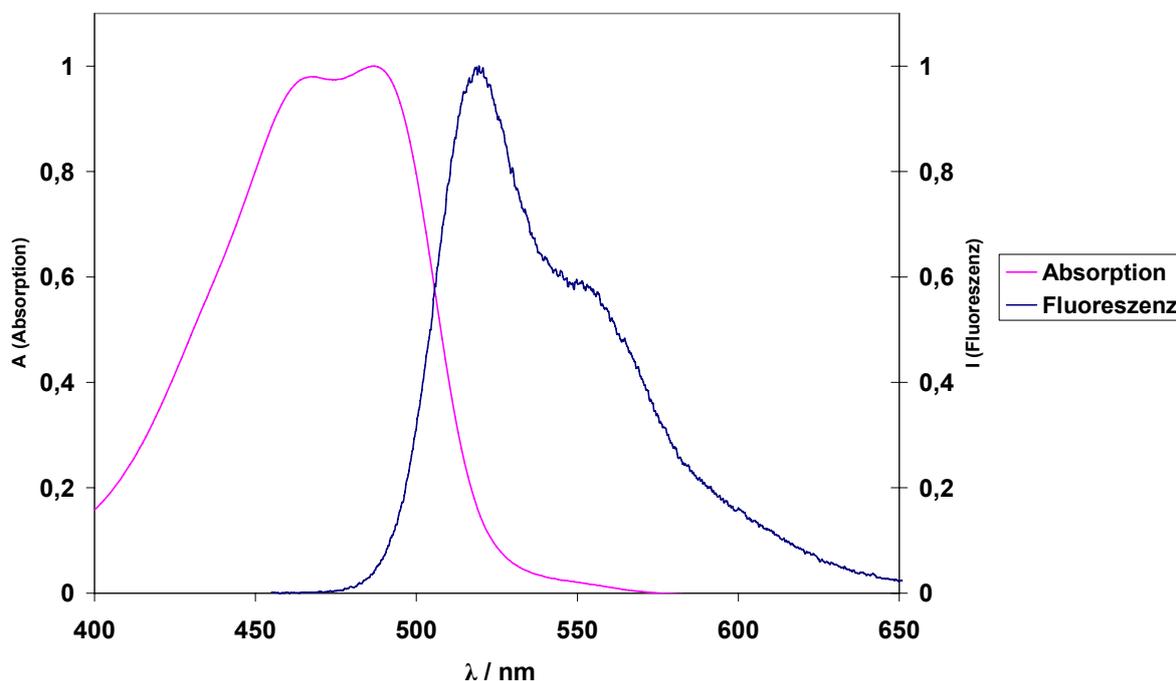


Abb. 56 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**) in Lösung (CHCl_3)

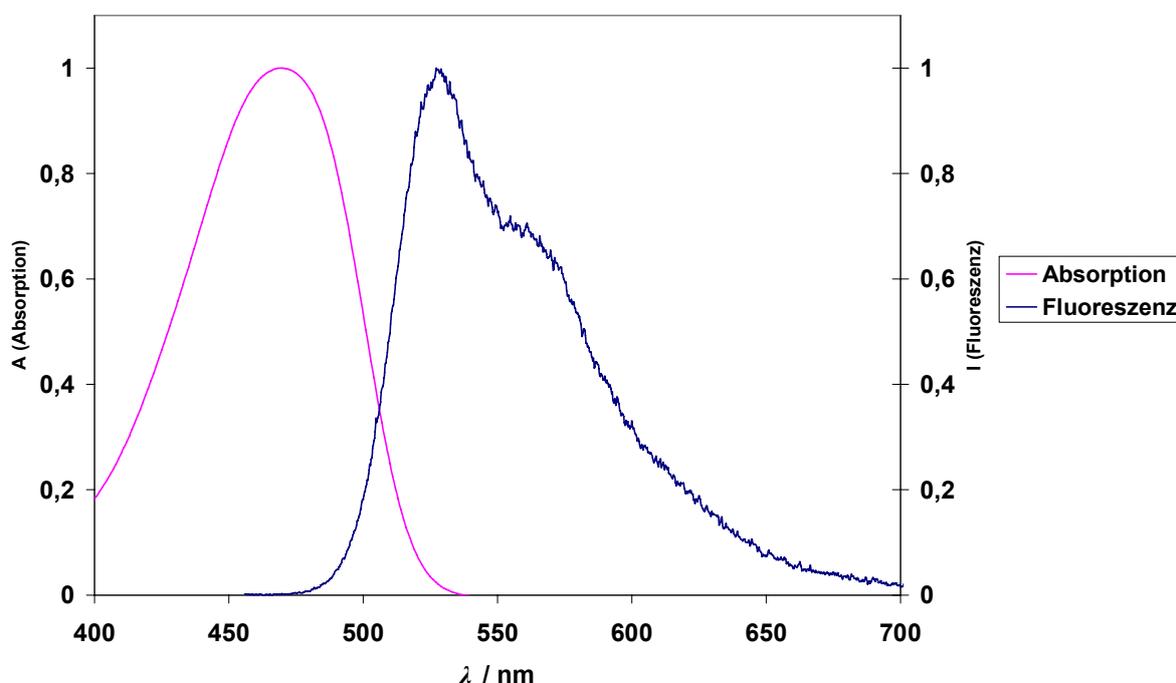


Abb. 57 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**) in Lösung (CHCl_3)

Der Versuch durch direkte *N*-Monoalkylierung, ausgehend von *N*-Hexyl-4-ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**57**) und dessen basenkatalysierten Umsetzung mit

Benzonitril (**13**) in *tert*-Amylalkohol, zwei Reaktionsschritte effizient einzusparen, zeigt bei der geringen Ausbeute von 6 % nicht den erwarteten Erfolg. Vielmehr ist die *N*-Alkylierung analog nach B. Tieke ^[102] zur Darstellung von (**106**) vorzuziehen, wenngleich dies mit der Entstehung des *N,N*-dihexylierten Nebenproduktes (**103**) verbunden ist, zumal hierdurch das 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**) in höherer Ausbeute von 17 % zugänglich wird. Der Versuch durch eine bewußt unterdosierte Zugabe an 1-Bromhexan auf eine bevorzugte Bildung des *N*-monohexylierten Produkts (**106**) bei der Reaktion hinzuwirken, zeigt keine erkennbare Wirkung. Das 1-Bromhexan wird in diesem Fall optimalerweise in 0.2 molaren Überschuß mit „Ferrari-Rot“ (**2**) umgesetzt.

Die neuartigen *N*-mono sowie *N,N*-dihexylierten Verbindungen (**106,103**) sind sehr gut in Ethylacetat löslich; durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels gelingt es jeweils Kristalle zu züchten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse herangezogen werden können.

3.4.6.2 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von *N*-mono sowie *N,N*-dihexyliertem „Ferrari-Rot“ (**103** und **106**)

A.) 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**)

Der orange, plättchenförmige Farbstoff kristallisiert mit 2 Formeleinheiten in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1 / c$ (Abb. **58**). Der Kristall weist eine Zwei-Schichten-Struktur auf. Hierbei liegen jeweils die erste und die dritte Schicht denkungsgleich übereinander, wie aus Abb. **59** hervorgeht. Die beiden Phenylringe sind aufgrund sterischer Wechselwirkung mit den Alkylketten aus der planaren Ebene des DPP-Grundchromophors herausgedreht. Beide weisen einen Torsionswinkel von ca. 32° auf (Torsionswinkelbestimmung mittels DIAMOND (Visual Crystal Structure Information System)). Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die zweite Schicht nahezu senkrecht zwischen der ersten und dritten Schicht steht. Dieses Kristallisationsmuster widerspricht damit einer üblichen *J*- bzw. *H*-Aggregation. Es ist lediglich zwischen den Molekülen einer Schicht untereinander eine *H*-Aggregation zu erkennen.

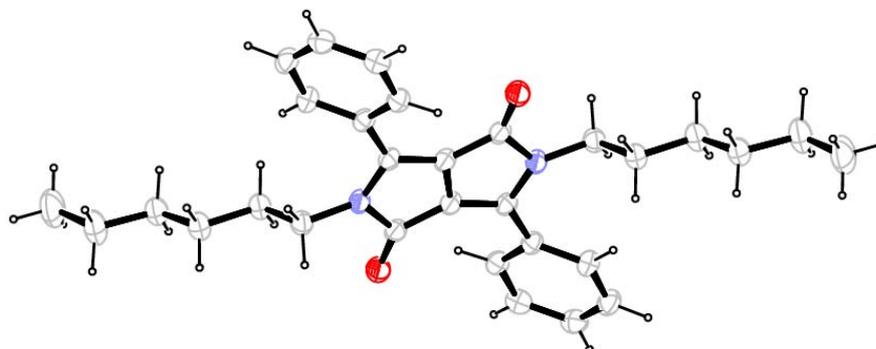


Abb. 58 Kristallstruktur von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**)

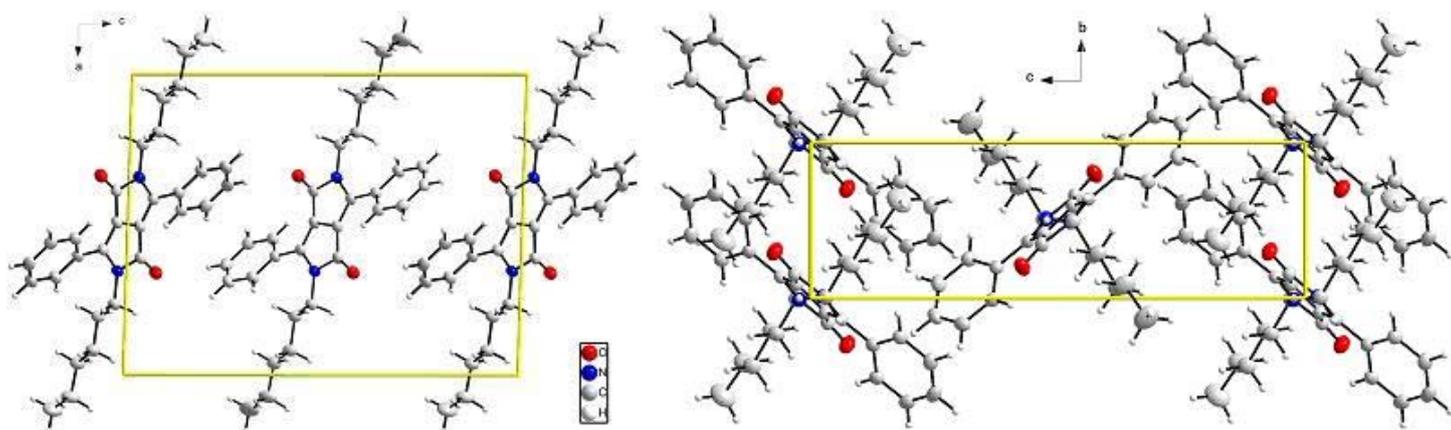


Abb. 59 Projektion der Kristallstruktur von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**) entlang der *b*- und *a*- Achse

B.) 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (106**)**

Das orangerote, stäbchenförmige Produkt kristallisiert mit 4 Formeleinheiten in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1 / n$ (Abb. **61**). Anders als bei der *N,N*-dihexylierten Verbindung (**103**), liegen alle Schichten im Kristall parallel zueinander. Jede zweite Schicht ist deckungsgleich mit der übernächsten (siehe Abb. **60**). Ebenso kann innerhalb und zwischen den Schichten eine *H*-Aggregation festgestellt werden. Die beiden Phenylringe von (**106**) liegen, wie im vorigen Fall, nicht in einer gemeinsamen Ebene, ein Phenylring liegt vielmehr nahezu in der planaren Ebene des DPP-Grundchromophors (Torsionswinkel: 3.75°), während sich der zweite aufgrund sterischer Wechselwirkungen mit der Alkylkette um ca. 24° aus der Ebene herausdreht.

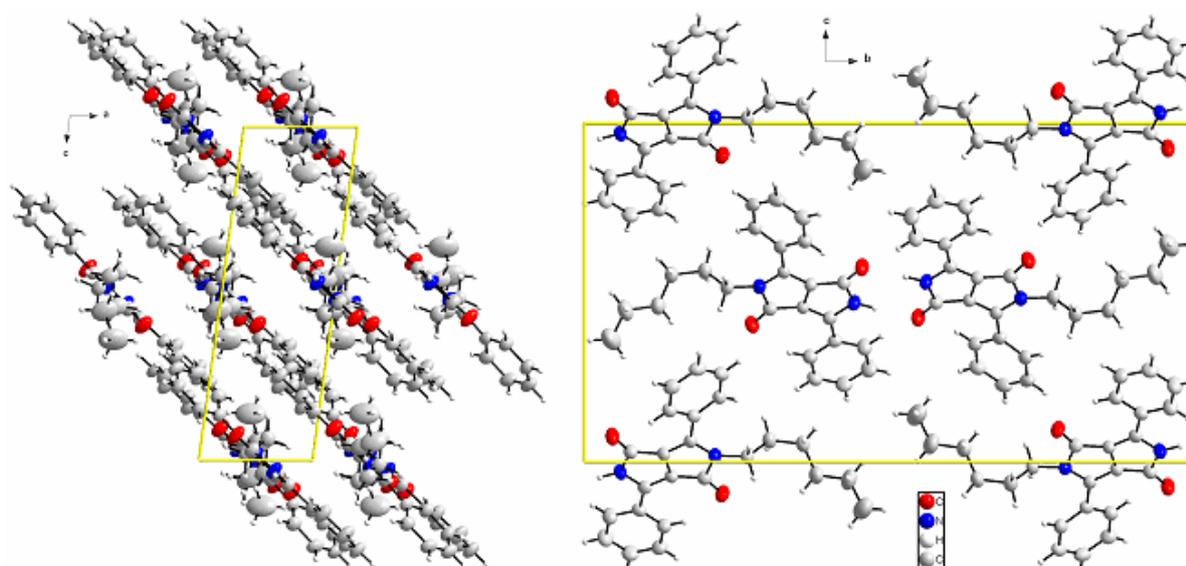


Abb. 59 Projektion der Kristallstruktur von 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**)

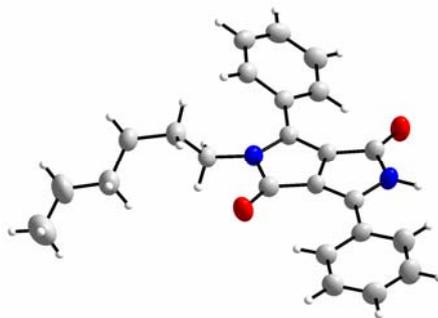


Abb. 61 Kristallstruktur von 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**)

3.4.6.3 *N*-Mono- und *N,N*-Dihexylierung von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Nachdem das Rotpigment (**2**) erfolgreich *N*-mono- bzw. *N,N*-dihexyliert und damit in lösliche Verbindungen (**106**, **103**) überführt werden kann, soll im Folgenden die Darstellung entsprechender Substanzen beschrieben werden, die in *para*-Position eines der beiden Phenylringe des DPP-Grundgerüsts ein Halogenatom (Brom, Iod) tragen. Diese Verbindungen, insbesondere die *N,N*-dihexylierten Verbindungen (**104** und **105**, siehe Abb. **54**) sind als Ausgangsmaterialien für Kupfer-katalysierte C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktionen von besonderem Interesse.

Bei analoger Reaktionsführung zu 3.4.6.1 lässt sich durch *N*-Alkylierung von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**96**) mit 1-Bromhexan unter Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat in NMP erfolgreich der neuartige DPP-Farbstoff 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**104**) mit einer Ausbeute von 36 % darstellen.

Bei der säulenchromatographischen Reinigung des rostroten Rohproduktes mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) werden erneut zwei leuchtend gelbe Hauptfraktionen eluiert, die das *N,N*-dihexylierte Produkt (2. Fraktion) sowie die zwei möglichen *N*-mono-hexylierten (4. Fraktion) Isomere enthalten. Eine säulenchromatographische Trennung von Fraktion 4 mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) gelang allerdings - trotz mehrmaliger Durchführung und positivem Befund der Dünnschichtchromatographie - aufgrund des hohen Schmierverhaltens beider Verbindungen auf dem Trägermaterial leider nicht. Nach Entfernung des Laufmittels erhält man den leuchtend dunkelroten Farbstoff (**104**) sowie ein rotes Isomerengemisch aus 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**107**) und 5-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**108**) mit einer Ausbeute von 31 %. Beide Isomere (**107** und **108**) liegen entsprechend der NMR-Spektren im Verhältnis 1:1 vor.

Eine Verbesserung der Ausbeute von *N,N*-dihexyliertem Produkt (**104**) mittels Verwendung eines bis zu fünffachen Überschusses an 1-Bromhexan konnte nicht erzielt werden.

Die neuartige Verbindung 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**104**) sowie das Isomerengemisch aus *N*-mono-

hexyliertem (**107**) und (**108**) fluoreszieren ebenso stark in Lösung als auch im Festkörper, und sind in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

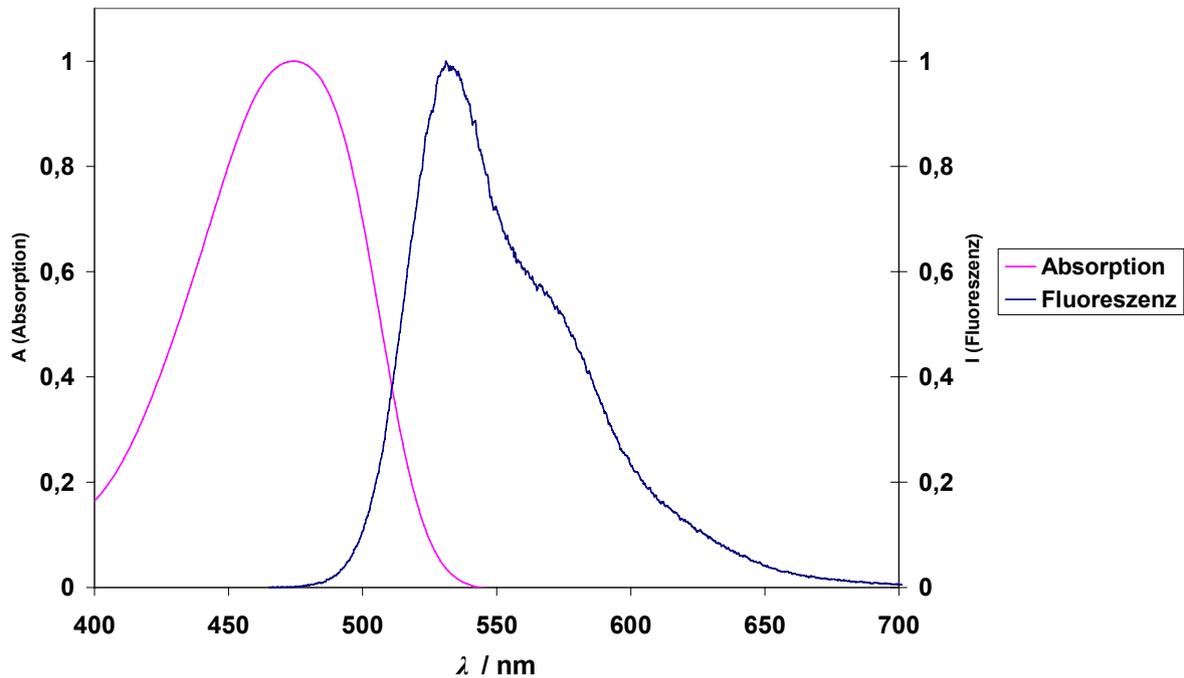


Abb. 62 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**104**) in Lösung (CHCl_3)

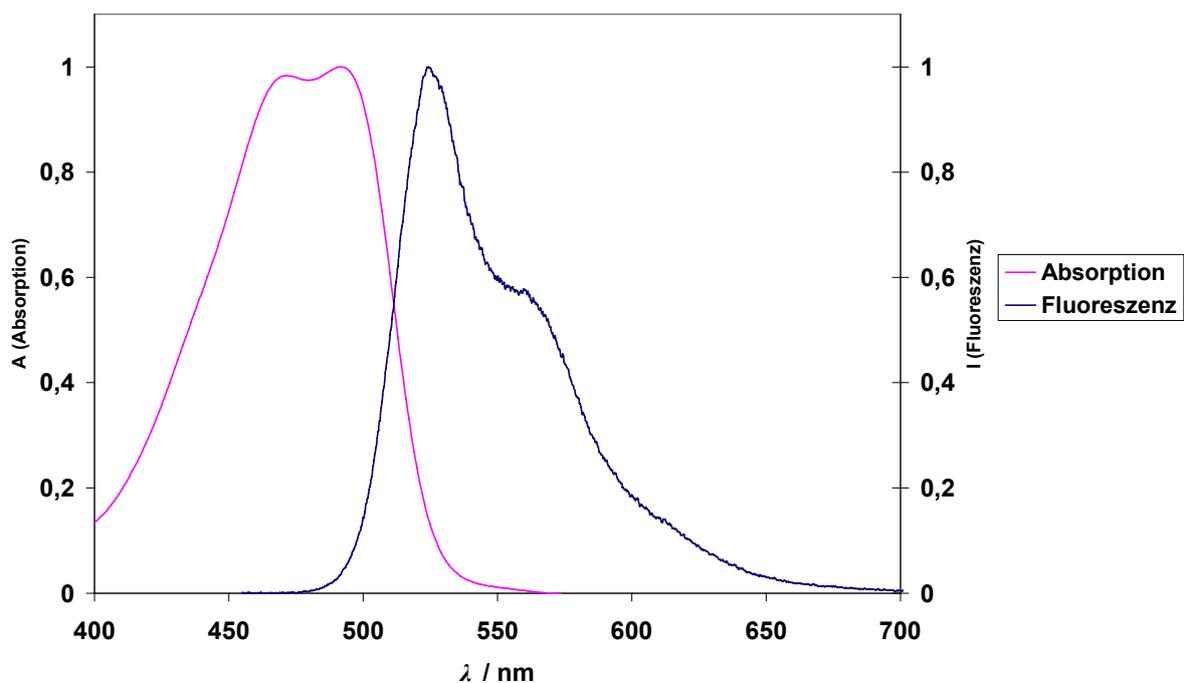


Abb. 63 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Isomerengemisches aus 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**107**) und 5-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**108**) im Verhältnis 1:1, in Lösung (CHCl_3)

3.4.6.4 *N*-Mono- und *N,N*-Dihexylierung von 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Ausgehend von 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**97**) läßt sich in Analogie zu 3.4.6.1 der neuartige Farbstoff 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**105**) erfolgreich mit einer Ausbeute von 18 % darstellen.

Das nach der Reaktion erhältliche blutorange Rohprodukt muß ebenso wie unter 3.4.6.3 mit dem gleichen Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt werden. Auch in diesem Fall werden zwei leuchtend gelbe Hauptfraktionen eluiert, die das *N,N*-dihexylierte Produkt (2. Fraktion) sowie die zwei möglichen *N*-mono-hexylierten (4. Fraktion) Isomere enthalten. Eine säulenchromatographische Trennung von Fraktion 4 konnte aufgrund des obig erwähnten Schmierverhaltens beider Isomere wiederum nicht erzielt werden. Nach Entfernung des Laufmittels erhält man den rotorangen Farbstoff (**105**) sowie ein orangefarbenes Isomerengemisch aus 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**109**) und 5-*N*-Mono-hexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**110**) mit einer Ausbeute von 20 %. Beide Isomere (**109** und **110**) liegen entsprechend der NMR-Spektren ebenso im Verhältnis 1:1 vor.

Die neuartige Verbindung 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**105**) sowie das Isomerengemisch aus *N*-mono-hexyliertem (**109**) und (**110**) fluoreszieren ebenfalls stark in Lösung als auch im Festkörper, und sind in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

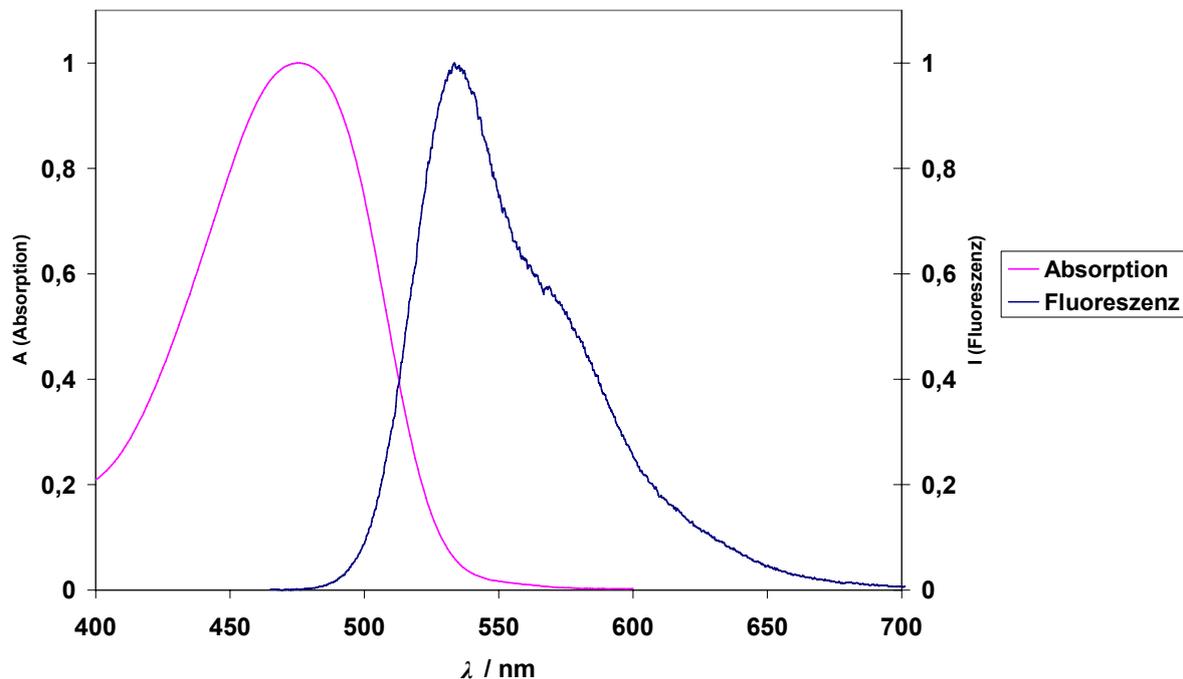


Abb. 64 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**105**) in Lösung (CHCl₃)

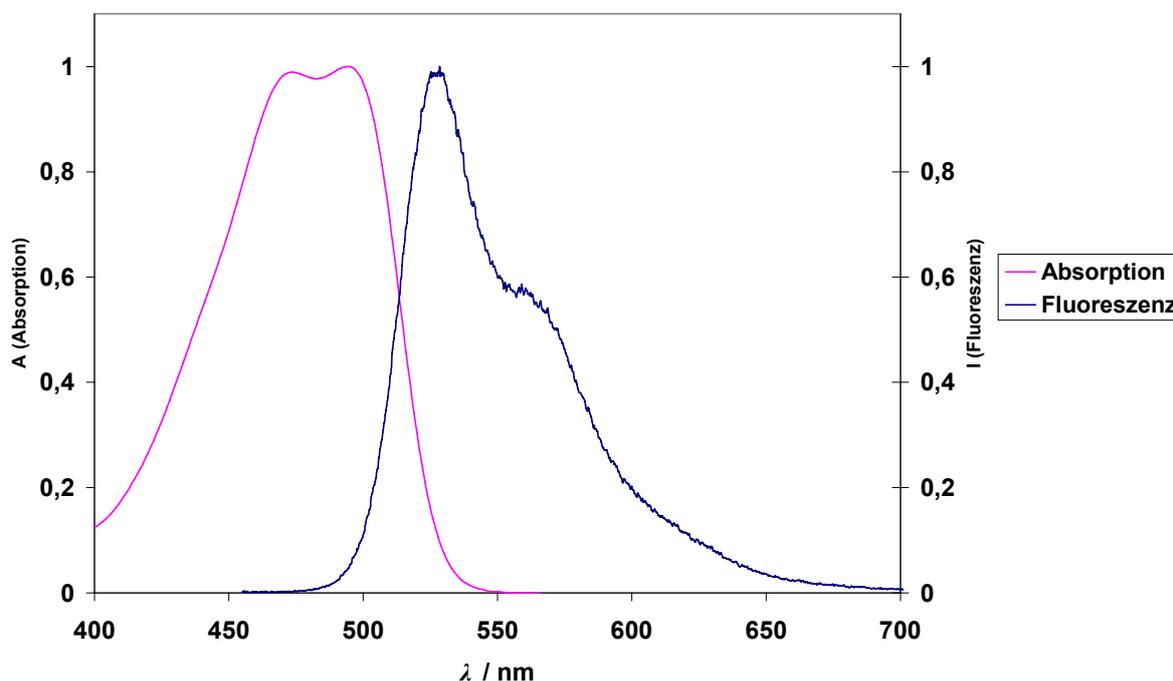


Abb. 65 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Isomerengemischs aus 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**109**) und 5-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**110**) im Verhältnis 1:1, in Lösung (CHCl₃)

3.4.6.5 UV/Vis-Absorptions und Fluoreszenzspektren der *N*-mono- und *N,N*-dihexylierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole

Bei den UV/Vis - Absorptionsspektren in Abb. 66 fällt auf, daß sich der Kurvenverlauf im Vergleich zu Abb. 53 geändert hat. Auffällig ist, daß alle *N*-substituierten Verbindungen (Lösungsmittel Chloroform), im Vergleich zur unveränderten Stammverbindung (**2**) (Lösungsmittel DMSO) eine hypsochrome Verschiebung ihres Absorptionsverlaufs zeigen. Die *N*-monohexylierte Verbindung DPP (H/H)Hex1 (**106**) sowie die *N,N*-dihexylierte Verbindung DPP (H/H)Hex2 (**103**) erweisen sich als die Vertreter ihrer Farbstoffklasse mit der jeweils größten Blauverschiebung, zumal in diesen beiden Fällen durch eine ausbleibende Substitution der *para*-Position eines Arylrestes mit einem Halogenatom die Elektronendichte des chromophoren Systems unbeeinträchtigt bleibt.

Die Absorptionsspektren der *N*-substituierten Verbindungen haben keine ausgeprägte Schwingungsstruktur mehr. Durch die Alkyl-Substitution am Lactam-Stickstoffatom treten die *ortho*-H-Atome der Phenylgruppen in sterische Wechselwirkung mit den α -H-Atomen der Alkylkette, was zu einem Herausdrehen der Phenylreste aus der Ebene des DPP-Grundchromophors führt, wodurch diese nicht mehr in vollständiger Konjugation mit dem Chromophor stehen. Man beobachtet somit eine hypsochrome Verschiebung der Absorption gegenüber dem unveränderten Prototyp der DPP-Farbstoffe DPP (H/H) (**2**)^[34].

Im elektronisch angeregten Zustand schwenken die aromatischen Reste trotz der sterischen Hinderung in die Ebene des Chromophors wieder ein, wie dies an den Fluoreszenzspektren zu erkennen ist, die sich nur wenig von denen der

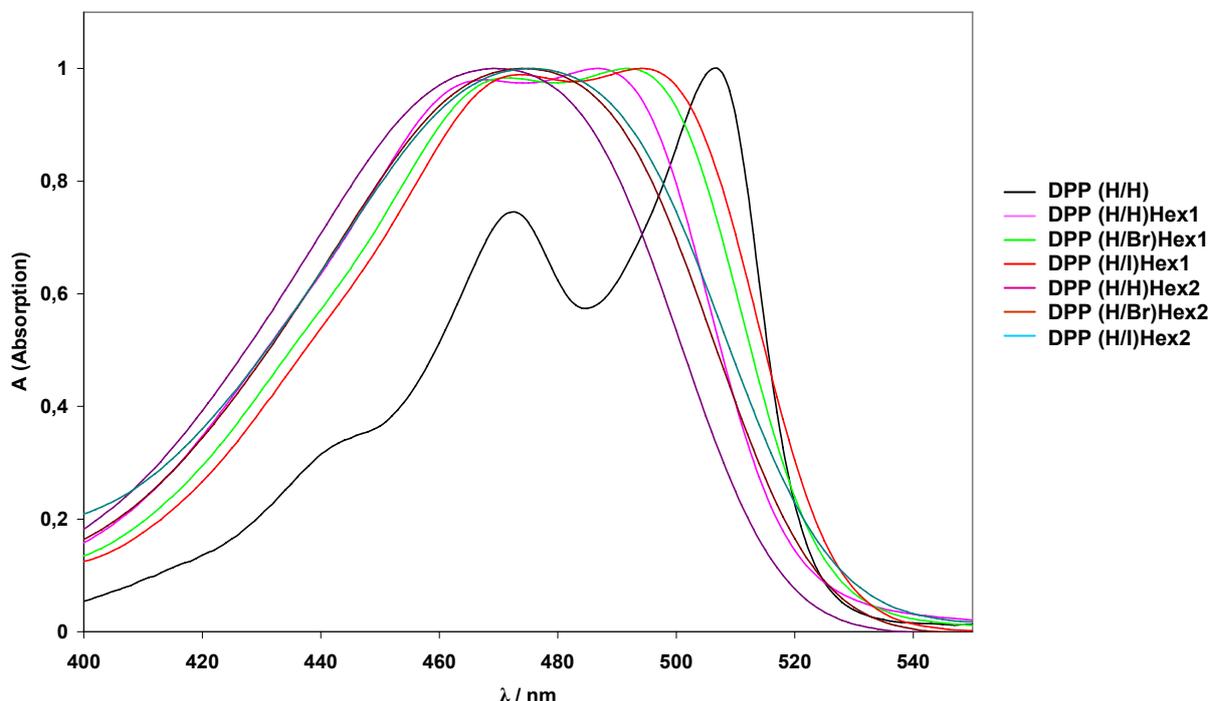


Abb.66 UV/Vis - Absorptionsspektren der DPP-Farbstoffe DPP (H/H) (**2**), DPP (H/H)Hex1 (**106**), DPP (H/H)Hex2 (**103**), DPP (H/Br)Hex2 (**104**), DPP (H/I)Hex2 (**105**) sowie der Isomergemische DPP (H/Br)Hex1 (**107** und **108**, 1:1) und DPP (H/I)Hex1 (**109** und **110**, 1:1), in Lösung (CHCl₃)

Stammverbindung (**2**) dieser Substanzklasse unterscheiden (siehe Abb. **56-57** und **62-65**). Durch die hypsochrome Verschiebung der Absorption resultieren Stokes-Shifts von bis zu 61 nm. Bemerkenswerterweise wirkt sich diese Tatsache nicht nachteilig auf die Fluoreszenzquantenausbeute der Farbstoffe aus.

DPP-Farbstoff	Ausbeute	$\Delta\lambda_{max}$ (Stokes-Shift)	Fluo.- Φ -Ausbeute
DPP (H/H) (2)	71 %	10 nm	1.00
DPP (H/H)Hex1 (106)	19 %	34 nm	1.00
DPP (H/Br)Hex1 (107 und 108)	31 %	34 nm	/
DPP (H/I)Hex1 (109 und 110)	20 %	36 nm	/
DPP (H/H)Hex2 (103)	17 %	60 nm	1.00
DPP (H/Br)Hex2 (104)	36 %	60 nm	1.00
DPP (H/I)Hex2 (105)	18 %	61 nm	1.00

Tabelle 5: Fluoreszenzverhalten der *N*-mono- und *N,N*-dihexylierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole im Vergleich zu Stammverbindung (**2**)

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der alkylierten Verbindungen betragen alle 100 % bezogen auf die Referenzsubstanz *N,N'*-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebismid (S-13) mit $\Phi = 1.00$ ^[101]. Sie wurden von allen Reinsubstanzen bestimmt.

3.4.6.6 *N*-Mono- und *N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonylierung von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Sterisch anspruchsvolle *N*-Substituenten können ebenso an das Lactam-Stickstoffatom des DPP-Grundgerüsts gebunden werden. Mittels Addition von Di-*tert*-butyldicarbonat (**111**) in Gegenwart von 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) lassen sich 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole in guten Ausbeuten in die entsprechenden Carbamate überführen, die sich im Solvatations- und Fluoreszenzverhalten wie ihre *N*-alkylierten Derivate verhalten ^[9]. Abschließend soll deshalb 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**96**) nach A. Iqbal und L. Grehn ^[35,36] in das Carbamat (**112**) überführt werden, um somit ein stark hypsochrom absorbierendes *N*-substituiertes 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol darzustellen, das zusätzlich über ein Halogenatom (Br) als Ankerfunktion für C-C-Kupplungsreaktion verfügt.

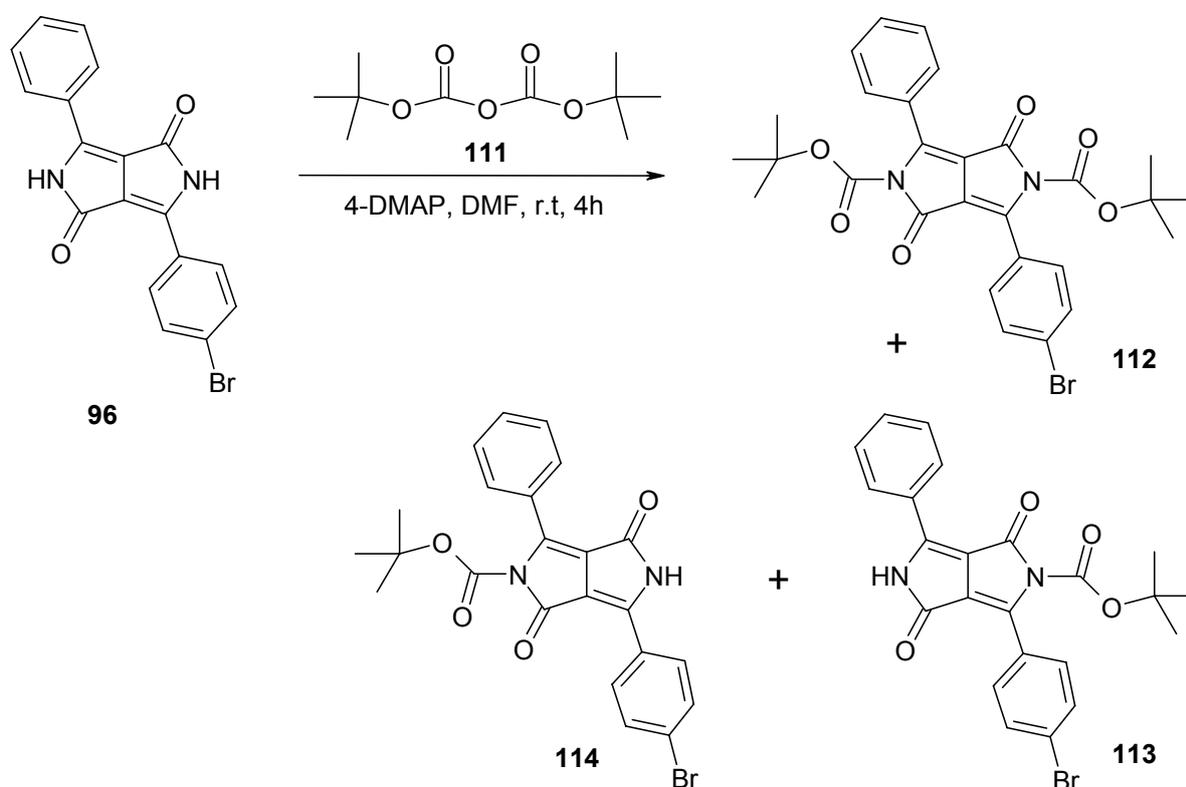


Abb.67 Darstellung von 2,5-*N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**112**) und seinen *N*-Mono-*tert*-butyloxycarbonylierten Derivaten (**114**) und (**113**)

Das *para*-bromierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol (**96**) wird in trockenem DMF suspendiert und bei Raumtemperatur mit 4-DMAP sowie mit Di-*tert*-butyldicarbonat versetzt. Nach vierstündiger Reaktion geht als Rohprodukt ein orangefarbener Feststoff hervor, der wiederum säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) gereinigt wird. Auch in diesem Fall werden wieder zwei leuchtend gelbe Hauptfraktionen eluiert, die das *N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonylierte Produkt (2. Fraktion) sowie die zwei möglichen *N*-Mono-*tert*-butyloxycarbonylierten (4. Fraktion) Isomere enthalten. Auch in diesem Fall versagt eine säulenchromatographische Auftrennung von Fraktion 4 in die einzelnen Isomere aufgrund des hohen Schmiervershaltens beider Verbindungen auf dem Träger-

material. Nach Entfernung des Laufmittels erhält man den leuchtend ockergelben Farbstoff 2,5-*N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**112**) in 67 proz. Ausbeute.

Das rote Isomerengemisch aus 2-*N*-Mono-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**113**) und 5-*N*-Mono-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**114**) erhält man mit einer Ausbeute von 28 %. Interessanterweise beträgt das Mengenverhältnis der Isomere (**113**) zu (**114**) 3:1 entsprechend der vorliegenden NMR-Spektren. Das anscheinend elektronenreichere Lactam-Stickstoffatom wird daher bei dieser Reaktion auch bevorzugt *tert*-butyloxycarbonyliert.

Die neuartige Verbindung 2,5-*N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**112**) sowie das Isomerengemisch aus *N*-Mono-*tert*-butyloxycarbonyliertem (**113**) und (**114**) fluoreszieren ebenfalls stark in Lösung und auch im Festkörper, und sind in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

Das UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 2,5-*N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**112**) zeigt den gleichen Kurvenverlauf wie die zuvor besprochenen *N*-hexylierten Verbindungen. Allerdings liegt eine deutliche hypsochrome Verschiebung vor, es resultiert ein Stokes-Shift von 71 nm. Das Isomerengemisch aus (**113**) und (**114**) mit seinem gegebenen Mengenverhältnis weist einen Stokes-Shift von 33 nm auf. Die Fluoreszenzquantenausbeute von (**112**) beträgt 100 % bezogen auf die Referenzsubstanz *N,N'*-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebismid (S-13) mit $\phi = 1.00$ [101].

3.4.6.7 Résumé

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine signifikante Erhöhung der Löslichkeit in organischen Solventien erzielt werden kann, wenn die Rotpigmente „Ferrari-Rot“ (**2**), 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**96**) und 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**97**) *N*-hexyliert bzw. wie im Fall von (**96**) ebenso *N-tert*-butyloxycarbonyliert werden.

Die resultierenden neuartigen Verbindungen (**103** bis **106**) fluoreszieren sowohl in Lösung als auch im Festkörper stark, weisen große Stokes-Shifts und Fluoreszenzquantenausbeuten von 100 % auf.

Für den weiteren Einsatz als C(Aryl)-*N*-Kupplungskomponenten kommen die neu synthetisierten DPP-Farbstoffe (**104**) und (**105**) daher als gut geeignete Substanzen in Betracht.

3.5 Kupfer-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen

3.5.1 Kupfer(I)-katalysierte Darstellung von N-Phenyl-1,8-naphtalimid

Wie eingangs in der Synthesestrategie erörtert (3.3), eröffnen Kupfer(I)-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen die Möglichkeit, die konzipierte Zielverbindung (**12**) in einer entsprechenden Umsetzung zwischen funktionalisierten 1,4-Diketo-pyrrolo-[3,4-c]pyrrolen und dem *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetra-carbonsäurebisimid (**32**) zu erhalten.

Um zu untersuchen, ob sich die von R.G.R. Bacon ^[49] bzw. S. Ebine ^[50] entwickelten Darstellungsverfahren von *N*-Phenylphthalimid (**30**) aus (Kalium-)Phthalimid und Phenylhalogeniden mittels katalysierender Wirkung eines Kupfer(I)-Salzes auch auf ein sechsgliedriges Carbonsäureimid übertragen lassen, wird als Modellsubstanz für die folgende Versuchsreihe 1,8-Naphtylimid (**115**) gewählt, da es hinsichtlich der Molekül-Topologie als reduziertes Analogon eines Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimids (wie z.B. **32**) angesehen werden kann.

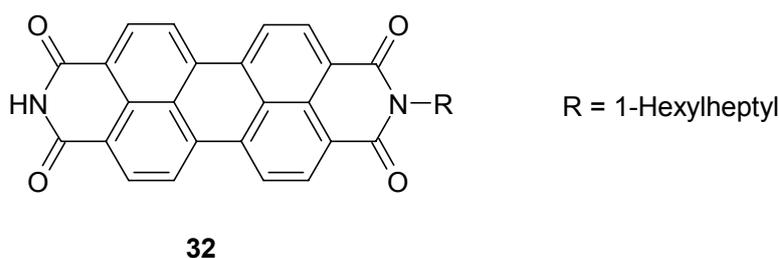
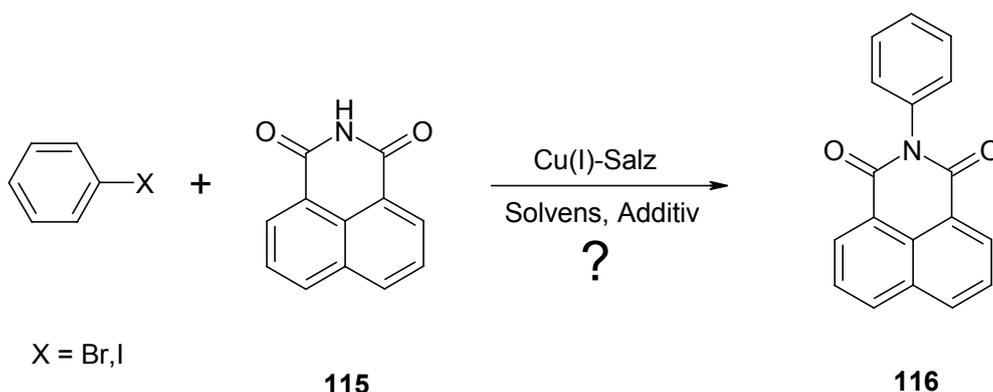
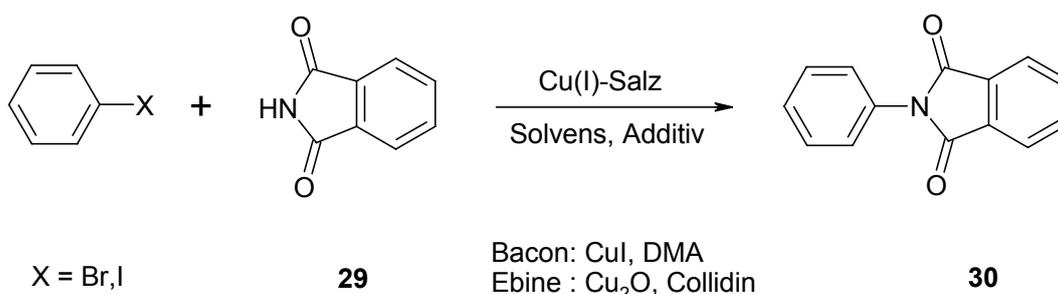


Abb.68 Cu(I)-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen mit Carbonsäureimiden

Eingeleitet wird diese Versuchsreihe, wie untenstehender Tabelle **6** zu entnehmen ist, mit einer analog der Versuchsvorschrift von S. Ebine ^[50] vorgenommenen Umsetzung von 1,8-Naphtylimid (**115**) mit Iodbenzol. Hierbei wird Kupfer(I)oxid als Katalysator eingesetzt, als Lösungsmittel dient Collidin (2,4,6-Trimethylpyridin). Collidin erweist sich zwar als ein gutes Lösungsmittel, allerdings löst sich das 1,8-Naphtalimid erst beim Erwärmen vollständig darin. In den zwei folgenden Versuchsvarianten wird alternativ Brombenzol als Kupplungskomponente verwendet (B) bzw. der Ansatz unter längerer Reaktionszeit (29 Stunden) erhitzt (Variante C). Alle drei Versuchsvarianten liefern das gewünschte Produkt - nach Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie - in Spuren, die jedoch nicht zur Auswaage gebracht werden konnten.

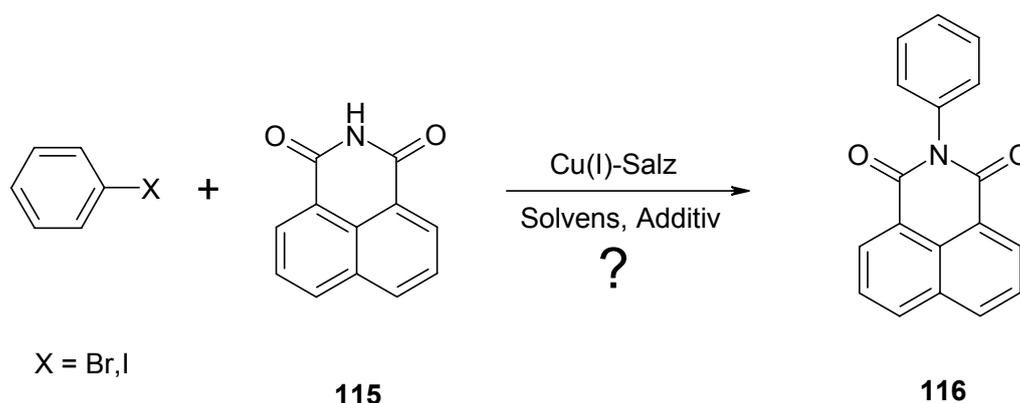


Abb.69 Cu(I)-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen von 1,8-Naphtylimid (**115**) mit Phenylhalogeniden zu N-Phenyl-1,8-naphtalimid (**116**)

Variante	Cu(I)-Salz	Base / Additiv	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Phenylhalogenid	Ausbeute
A	Cu ₂ O	/	Collidin	200°C	8h	Iodbenzol	in Spuren
B	Cu ₂ O	/	Collidin	200°C	8h	Brombenzol	in Spuren
C	Cu ₂ O	/	Collidin	200°C	29h	Iodbenzol	in Spuren
D	CuI	/	DMA	170°C	24h	Iodbenzol	1.3%
E	CuI	Lichtausschluß	DMA	180°C	24h	Iodbenzol	1.3%
F	CuI	K ₃ PO ₄ , Glycin	1,4-Dioxan	130°C	24h	Iodbenzol	!
G	CuI	NaH	DMA	180°C	12h	Iodbenzol	15.7%
H	CuI	NaH	DMA	180°C	12h	Iodbenzol	23.1%
J	CuI	NaH, Glycin	DMA	180°C	12h	Iodbenzol	22.5%
K	CuI	DBU	DMA	180°C	8h	Iodbenzol	8.5%
L	CuI	LDA	DMA	180°C	10h	Iodbenzol	11.5%

Tabelle 6: Versuchsreihe zur Anwendung von C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen auf 1,8-Naphtylimid (**115**), ein sechsgliedriges Carbonsäureimid

In Versuchsvariante D wird zum einen der eingesetzte Katalysator geändert als auch zum anderen das verwendete Lösungsmittel. In zwei parallel durchgeführten Versuchen wird probiert 1,8-Naphtylimid (**115**) mit Iodbenzol unter Zugabe von Kupfer(I)iodid einmal in Collidin und einmal in DMA (*N,N*-Dimethylacetamid) zur Reaktion zu bringen. Lediglich in DMA konnte eine Umsetzung beobachtet und das Produkt (**116**) mit einer Ausbeute von über 1% isoliert werden. DMA erweist sich als vielversprechendes Lösungsmittel da es die Carbonsäureimide (**32** und **115**) bereits bei Raumtemperatur gut löst:

1,8-Naphtylimid (115)	Perylenbisimid (32)	DPP (H/Br) (104)
2.6 mL auf 20 mg	3.0 mL auf 20 mg	2.8 mL auf 20 mg

Tabelle 7: Löslichkeit wichtiger Ausgangsmaterialien (**32**, **104** und **115**) in DMA (*N,N*-Dimethylacetamid). Die Löslichkeit wurde dadurch bestimmt, indem 20 mg Substanz tropfenweise über eine Bürette mit DMA unter Rühren bei Raumtemperatur titriert wurden.

Trotz der geringen Ausbeute wird in der nächsten Versuchsvariante (E) getestet, ob bei dieser Kupfer(I)iodid katalysierten C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktion von 1,8-Naphtylimid mit Iodbenzol ein photochemischer Zusammenhang besteht. Hierzu wird in zwei parallel durchgeführten Versuchen Variante D unter Verwendung von DMA als Lösungsmittel wiederholt. Ein Versuch wird in einem Weißglaskolben, der andere in einem Braunglaskolben durchgeführt. Aus beiden Versuchen resultiert das *N*-Phenyl-1,8-naphtalimid (**116**) in annähernd gleicher Ausbeute von über 1 %, wobei geringfügig mehr Produkt aus dem Weißglaskolben isoliert werden kann.

In Variante F wird nun analog nach W. Deng et al. ^[103] eine Kupfer(I)iodid-katalysierte Umsetzung von 1,8-Naphtylimid (**115**) mit Iodbenzol in 1,4-Dioxan versucht. Zusätzlich wird Kaliumphosphat als Base eingesetzt und Glycin als aktivierender Chelatbildner hinzugefügt. Deng et al. erhalten unter diesen Bedingungen nach 24 stündigem Erhitzen unter Rückfluß aus Phtalimid in 53 proz. Ausbeute *N*-Phenylphtalimid (**30**). Nach Beendigung des Versuchs läßt sich massenspektrometrisch nur das Ausgangsmaterial nachweisen, eine Umsetzung wird folglich nicht beobachtet, zumal das 1,8-Naphtylimid in 1,4-Dioxan schlecht löslich ist.

In der nächsten Versuchsvariante G erweist sich eine Kupfer(I)iodid-katalysierte Umsetzung von 1,8-Naphtylimid mit Iodbenzol in Anwesenheit von Natriumhydrid unter Verwendung von DMA als Lösungsmittel als sehr erfolgsversprechend. Man erhält nach 12 Stunden Reaktionszeit das gewünschte Produkt (**116**) mit 16 % Ausbeute. Als starke Base wird in dieser Variante Natriumhydrid eingesetzt. Natriumhydrid ist es eine schwach nucleophile Base, was hinsichtlich einer möglichen Anwendung wichtig ist, bei der 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole als Kupplungskomponenten zum Einsatz kommen, da somit basen-induzierte Abbaureaktionen des DPP-Grundchromophors nicht zu befürchten sind. Allerdings ist - wie auch schon bereits in den vorangegangenen Versuchsvarianten - von einer Zersetzung des Produktes (**116**) auszugehen, da bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rohproduktes ein stark violettfarbener Vorlauf zu beobachten ist. Es lag daher die Vermutung nahe, daß etwaig vorhandenes Iod mit seiner oxidierenden Wirkung dafür verantwortlich sein mochte.

Deshalb wird in Variante H analog zum Vorversuch G der gleiche Ansatz noch einmal durchgeführt. Allerdings wird die Aufarbeitung dahingehend optimiert, daß die organische Phase mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen wird. Durch diese Maßnahme gelang es die Ausbeute von (**116**) auf 23 % zu erhöhen.

Zurückgreifend auf Versuchsvariante F wird in diesem Ansatz (J) noch einmal getestet, ob sich die Ausbeute der Kupfer(I)iodid-katalysierten Umsetzung von 1,8-Naphtylimid mit Iodbenzol, in Anwesenheit von Natriumhydrid unter Verwendung von DMA als Lösungsmittel, durch Zugabe der Aminosäure Glycin als aktivierender

Chelatbildner weiter verbessern lässt ^[103]. Man erhält *N*-Phenyl-1,8-naphtalimid (**116**) mit 22 % Ausbeute. Da das Kupplungsprodukt in annähernd gleicher Menge erhalten wird, wie im Vorversuch, bei dem kein Glycin hinzugegeben wird, hat die Aminosäure offenbar keinen aktivierenden Einfluß auf den vonstatten gehenden Reaktionsverlauf.

Abschließend soll in den Versuchsvarianten (K) und (L) die Verwendung alternativer Basen untersucht werden: Die Deprotonierung, z.B. eines Carbonsäureimids, läßt sich ebenso mit sterisch gehinderten, hinreichend starken Basen durchführen. Ihre Sperrigkeit bewirkt, daß sie eher an der Peripherie des Moleküls, d.h. an einem H-Atom, als in dessen Innerem, d.h. am C-Atom, das eine funktionelle Gruppe trägt, angreifen. Man bezeichnet deshalb derartige Basen als nicht-nucleophile Basen. Zu den schwächeren nicht-nucleophilen Basen (da nicht-ionisch) zählen bicyclische Amidine wie das 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-7-undecen (**117**, DBU) ^[104,105]. Interessant erscheint ferner eine Umsetzung mit sperrigen Lithiumdialkylamiden, insbesondere mit dem stark basischen Lithiumdiisopropylamid (**118**, LDA):

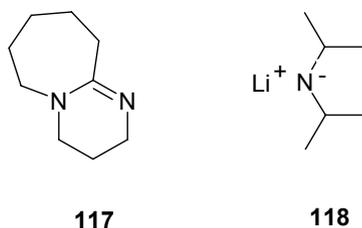


Abb.70 nicht-nucleophilen Basen: DBU (**117**) und LDA (**118**)

Die Versuchsvarianten (K) und (L) werden jeweils analog zur Variante (H) durchgeführt und aufgearbeitet. Beim Ansatz (K) wird DBU als Base verwendet, beim Ansatz (L) LDA. Man erhält das gewünschte Kupplungsprodukt (**116**) jeweils mit einer Ausbeute von 8 bzw. 11 %, die Verwendung nicht-nucleophiler Basen bei der neuentwickelten Kupfer(I)iodid-katalysierten Umsetzung von 1,8-Naphtylimid mit Iodbenzol in DMA erweist sich somit nicht als ausbeutesteigernde Alternative.

Fazit:

N-Phenyl-1,8-naphtalimid (**116**) läßt sich mit 23 proz. Ausbeute mittels einer Kupfer(I)iodid-katalysierten Kupplungsreaktion von 1,8-Naphtylimid (**115**) mit Iodbenzol unter Verwendung von Natriumhydrid in DMA als Lösungsmittel darstellen. Somit sind die eingangs vorgestellten Kupfer-katalysierte C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktionen (Abb. 17) auch auf sechsgliedrige Carbonsäureimide übertragbar.

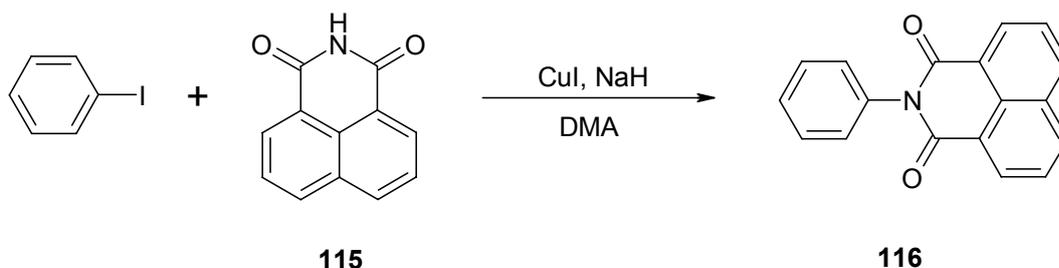


Abb.71 CuI-katalysierte Umsetzung von 1,8-Naphtylimid (**115**) mit Iodbenzol in DMA

3.5.2 Kupfer(I)iodid-katalysierte Darstellung von (bi-)phenyl-substituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden

Nachdem festgestellt wurde, daß sich ein sechsgliedriges Carbonsäureimid, wie das 1,8-Naphtylimid (**115**), erfolgreich mit einem Phenylhalogenid in einer Kupfer(I)iodid-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktion zum entsprechenden N-Phenyl-1,8-naphtylimid (**116**) zur Reaktion bringen läßt, soll nun im Folgenden untersucht werden, ob das in 3.5.1 entwickelte Darstellungsverfahren auch auf das N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) übertragbar ist.

Deshalb wird versucht, das Perylenbisimid (**32**) mit einer Reihe ausgewählter Vertreter hauptsächlich *para*-substituierter Phenylhalogenide nach den unter 3.5.1 optimierten Reaktionsbedingungen zu den unten abgebildeten (bi-)phenyl-substituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden (**119** - **122**) umzusetzen.

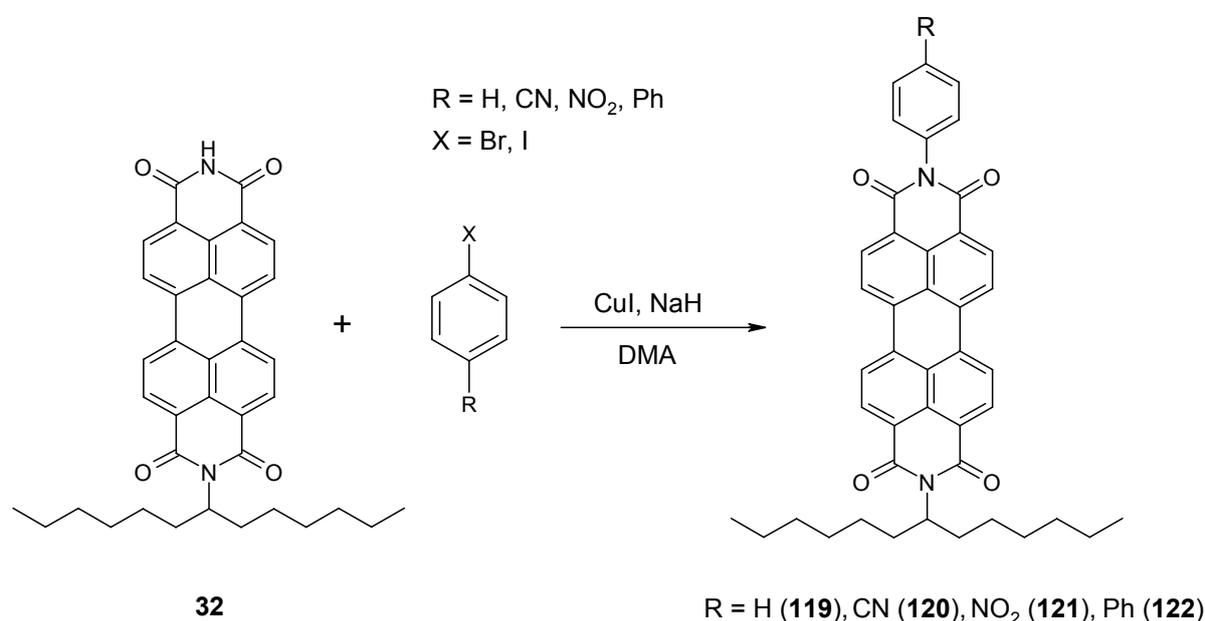


Abb.72 Cu(I)-katalysierte Darstellung von (bi-)phenyl-substituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden (**119**, **120**, **121** und **122**)

Phenylhalogenid	Ausbeute mit X = Br	Ausbeute mit X = I
C ₆ H ₅ -X	38.2 %	49.2 %
NC-C ₆ H ₄ -X	19.4 %	35.3 %
O ₂ N-C ₆ H ₄ -X	9.3 %	19.0 %
C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ -X	24.2 %	/

Tabelle 8: Übersicht über die jeweils erzielten Ausbeuten bei unterschiedlichem Halogensubstituent des jeweils eingesetzten Phenylhalogenids in der Reaktion von Abb. 72

Es gelingt bei entsprechender Reaktionsführung N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) mittels katalysierender Wirkung von Kupfer(I)iodid unter Verwendung von Natriumhydrid als Base und DMA als Lösungsmittel mit Brom- bzw. Iodbenzol, 4-Brom- bzw. 4-Iodbenzotrinitril, 4-Brom- bzw. 4-Iodnitrobenzol sowie mit 4-Brombiphenyl jeweils mit den in obiger Tab. 7 ersichtlichen Ausbeuten erfolgreich umzusetzen.

Man erhält den bereits literaturbekannten Farbstoff Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptyl-imid)-9,10-(phenylimid) ^[106] (**119**) als rotbraunen Feststoff. Im Vergleich zu der in der Literatur angegebenen Ausbeute von 75 % - dieses Ergebnis beruht auf der Kondensation von Anilin in das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-monoanhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (**26**) - liegt mit der neuartigen Kupfer(I)iodid - katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktion von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**32**) und der damit erzielten Ausbeute von 49 % (unter Verwendung von Iodbenzol) eine ernst zunehmende Synthesealternative vor.

Das neuartige Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-cyanophenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**120**) erhält man als weinroten Feststoff. An Hand eigener vorangegangener Arbeiten ^[38] wurde der Farbstoff (**120**) auf alternativem Wege analog nach dem Verfahren von Langhals et al. ^[99] durch Kondensation von (**26**) mit 4-Aminobenzonitril im vierfachen Überschuß in geschmolzenem Imidazol mit einer Ausbeute von 60 % dargestellt. Im Vergleich dazu ergibt die Kupfer(I)iodid-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktion von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisimid (**32**) mit 4-Iodbenzonitril die neue Verbindung (**120**) in 35 proz. Ausbeute. Die Umsetzung von (**32**) mit einem *para*-halogenierten Benzonitril ist ferner interessant, da eine elektronenziehende Nitrilgruppe im Substrat vorhanden ist.

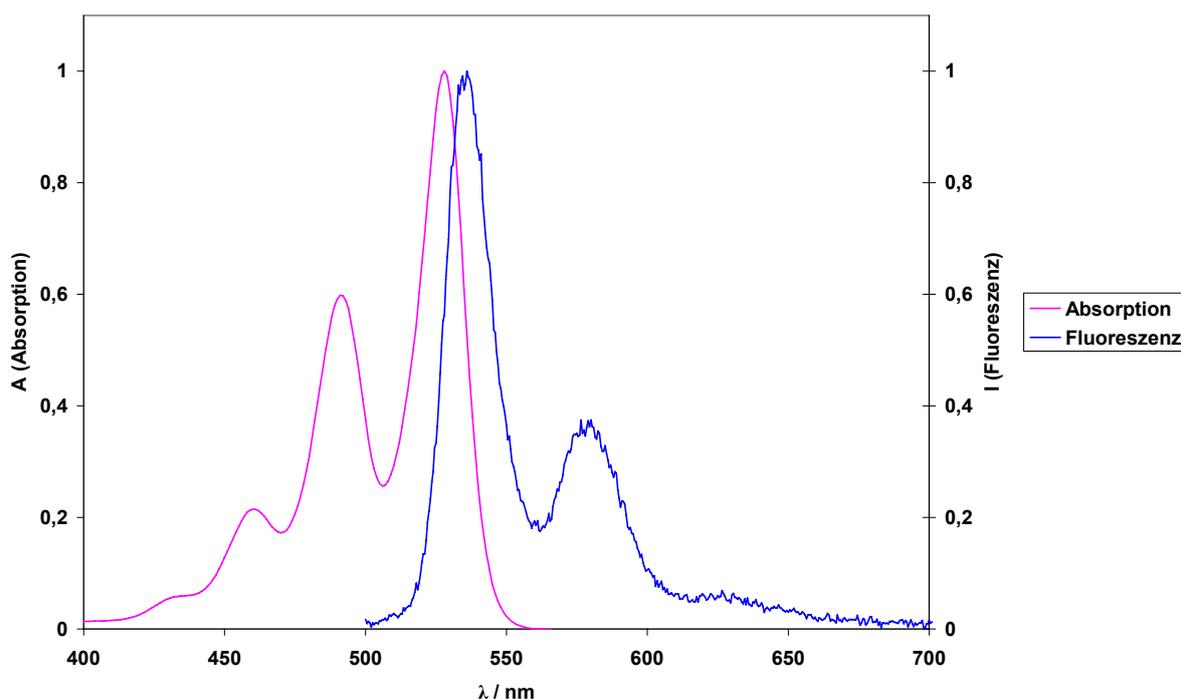


Abb.73 UV/Vis-Absorptions -und Fluoreszenzspektrum von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-cyanophenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**120**)

Wird desweiteren *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) mit 4-Brom- bzw. 4-Iodnitrobenzol nach obigen Darstellungsverfahren zur Reaktion gebracht, erhält man Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(4'-nitrophenylimid) (**121**) als kastanienroten Farbstoff. Diese neuartige Verbindung ist aufgrund der stark elektronenziehenden Nitrogruppe nach dem herkömmlichen Syntheseweg durch Kondensation von (**26**) mit 4-Aminonitrobenzol nicht zugänglich ^[107], somit macht die neuartige Kupfer(I)iodid-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktion den Farbstoff (**121**) in befriedigenden Ausbeuten synthetisch darstellbar.

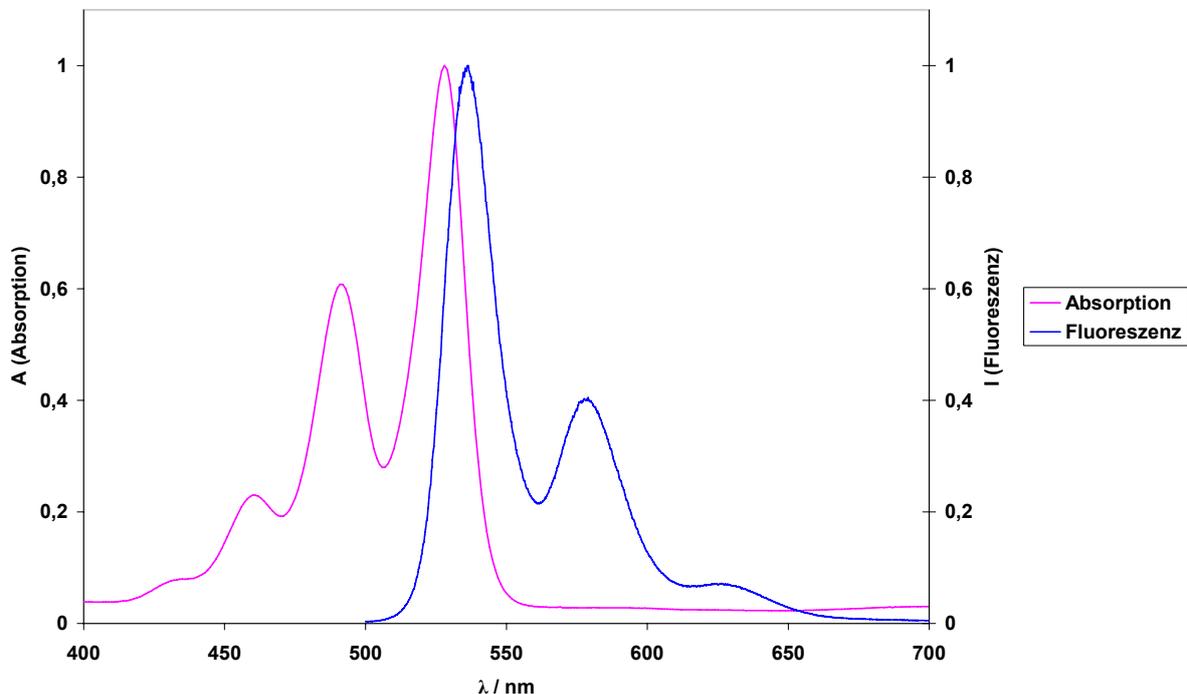


Abb.74 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(4'-nitrophenylimid) (**121**)

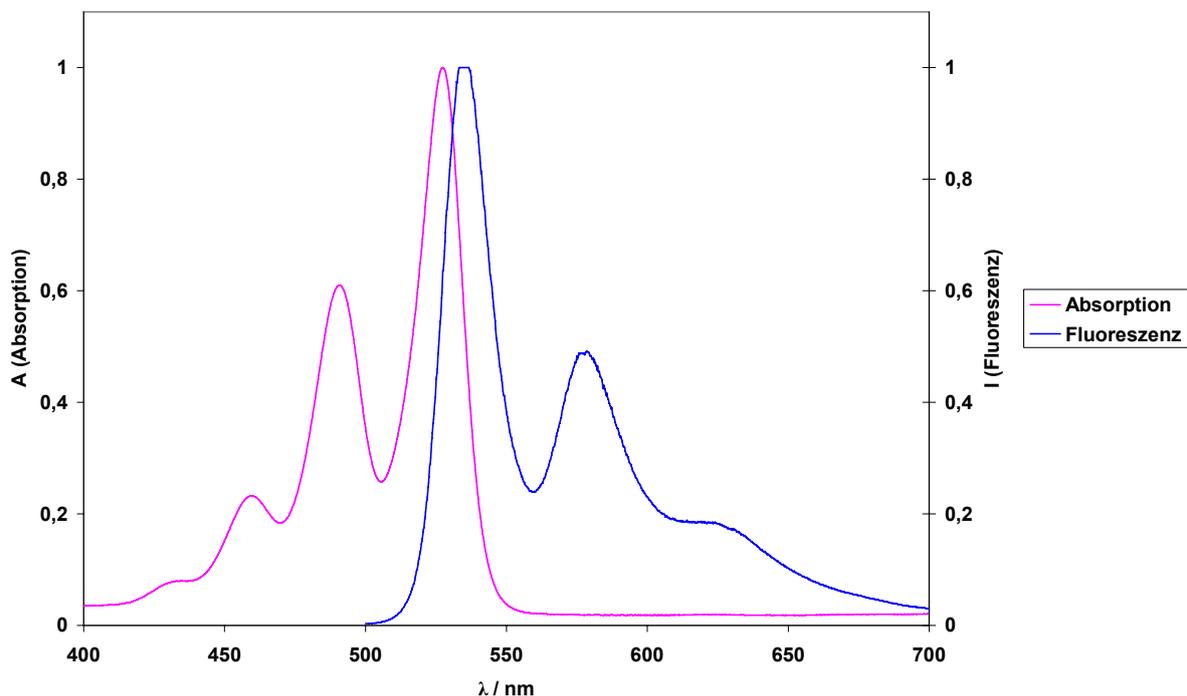


Abb.75 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-biphenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**122**)

Abschließend erhält man das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-biphenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**122**) als zinnoberroten Farbstoff. D.M. Adams et al. erhalten nach dem Verfahren von Langhals et al. ^[99] durch Kondensation von (**26**) mit 4-Aminobiphenyl Farbstoff (**122**) in 71 proz. Ausbeute ^[108]. Allerdings wird in der Literatur die Verbindung nur unzureichend charakterisiert, weswegen auf dem Weg

der obig beschriebenen Kupfer(I)iodid-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktion dieses biphenyl-substituierte Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**122**) auf alternative Weise synthetisiert wurde. Die Ausbeute stellt mit 24 % ebenso eine akzeptable Synthesevariante dar, um Verbindung (**122**) analysenrein darzustellen.

Allgemein bleibt festzustellen, daß die *para*-substituierten Phenylbromide bei Verwendung in obigem Darstellungsverfahren schlechtere Ausbeuten ergeben als die entsprechenden Phenyljodide. Das I-Atom erweist sich offenbar ebenso in diesem Reaktionstyp als die bessere Abgangsgruppe als ein Br-Atom.

Wie aus den Abbildungen **73** bis **75** ersichtlich, zeigen alle Absorptionsspektren der neuen Verbindungen (**120-122**) die typische Bandenstruktur eines Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimids mit drei Hauptbanden. Die Lage der Banden wird durch verschiedene Phenylsubstituenten an den Imidstickstoffatomen nicht signifikant verschoben, da sich in den Wellenfunktionen der beiden obersten besetzten Molekülorbitale (HOMO) als auch in den beiden untersten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMO) Knoten befinden^[24]. Die dazugehörigen Fluoreszenzspektren sind nahezu spiegelbildlich zu den UV/VIS-Spektren.

Perylenfarbstoff	$\Delta\lambda_{max}$ (Stokes-Shift)	Fluo.- Φ -Ausbeute
119	12 nm	1.00
120	8 nm	1.00
121	9 nm	0.90
122	10 nm	0.92

Tabelle 9: Fluoreszenzverhalten der (bi-)phenyl-substituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (**119-122**)

Die Meßwerte der Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen (**119-122**) liegen im Bereich zwischen 90 und 100 %, bezogen auf die Referenzsubstanz *N,N*-di-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (S-13) mit $\Phi = 1.00$ ^[101].

3.5.3 Versuche der CuI-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen von funktionalisierten DPP-Farbstoffen mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid oder 1,8-Naphtylimid

Durch die vorangegangenen Versuche konnte gezeigt werden, daß (bi-)phenyl-substituierte Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide bei entsprechender Reaktionsführung analog zu 3.5.1 mittels CuI-katalysierter C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) mit Phenylhalogeniden in guten Ausbeuten zugänglich sind.

Als Kupplungspartner sollen im Folgenden sowohl 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**104**) als auch 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**105**) mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) zur Reaktion gebracht werden, um eine bichromophore Verbindung darzustellen, die der eingangs konzipierten Zielstruktur

(12) weitestgehend nahekommmt. Des Weiteren wird zusätzlich versucht die *N*-alkylierten DPP-Farbstoffe (104 und 105) nach selbigem Reaktionstyp mit 1,8-Naphtylimid (115) umzusetzen, um zu untersuchen, ob dieses eingesetzte Substrat eine bessere Reaktivität aufweist, da es besser löslich ist und ein kleineres konjugiertes System aufweist als das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (32).

Bei entsprechender Reaktionsführung analog zu 3.5.1 gelingt die CuI-katalysierte C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktion von *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (32) weder mit 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (104) noch mit 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (105).

Nach der Aufarbeitung und Befreiung vom Lösungsmittel resultiert jeweils ein rotbrauner Feststoff, in dem sich massenspektrometrisch nur die Ausgangsmaterialien sowie das dehalogenierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (103) nachweisen lassen.

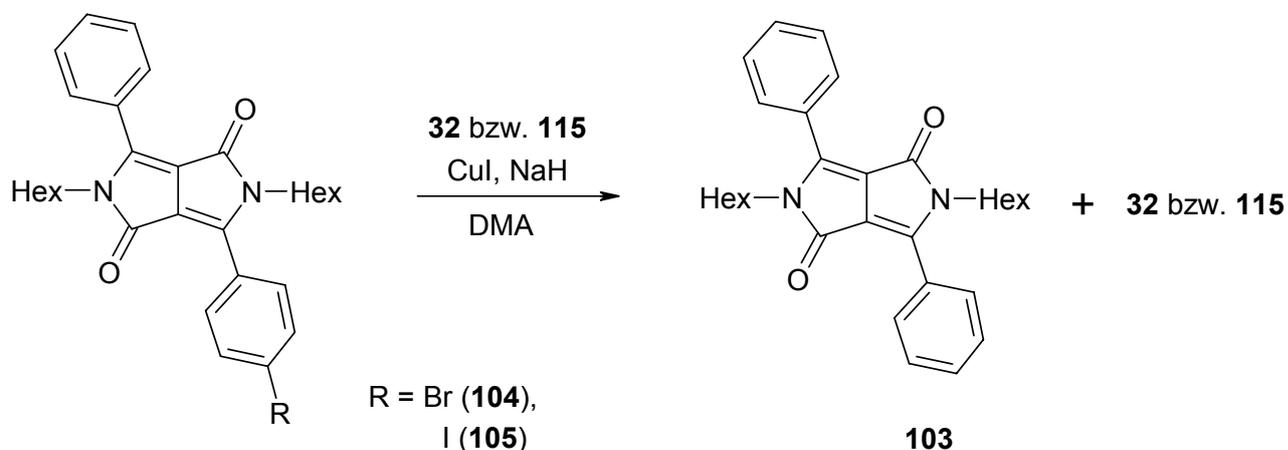


Abb.76 Versuch der CuI-katalysierten Umsetzung der Carbonsäureimide (32) und (115) mit den Kupplungskomponenten (104) und (105) und der damit einhergehenden Dehalogenierung der DPP-Farbstoffe

Ebensowenig lassen sich die *N*-alkylierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole (104) und (105) mit 1,8-Naphtylimid (115) mittels der Kupfer(I)iodid-katalysierten C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktion umsetzen. Auch in diesen Versuchen resultiert nach der Aufarbeitung ein rotbraunes Rohprodukt, in dem sich massenspektrometrisch nur die Ausgangsmaterialien sowie das dehalogenierte Edukt (103) nachweisen lassen.

Eine alternative Umsetzung von *N*-unsubstituierten 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (97) mit 1,8-Naphtylimid gelingt ebenfalls nicht.

Offensichtlich kommt es unter den Reaktionsbedingungen der Kupfer(I)iodid-katalysierten C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktion (mehrständiges Erhitzen bei 180°C) unter Einwirkung der Kupfer-Spezies und der eingesetzten Base Natriumhydrid zu einer kinetisch bevorzugten Dehalogenierung der *N*-alkylierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole (104) und (105) und damit zur Ausbildung der *N*-alkylierten Stammverbindung (103).

Eine Dehalogenierung des *N*-unsubstituierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrols (**97**), mit einem Iod-Substituenten als bekanntlich guter Abgangsgruppe, konnte bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen (siehe oben) nicht beobachtet werden. Es ist anzunehmen, daß durch die *N*-Alkylierung an den Lactam-Stickstoffatomen des DPP-Grundgerüsts dieses so elektronenreich wird, daß eine Dehalogenierung und damit eine Reduktion der DPP-Farbstoffe (**104**) und (**105**) unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vereinfacht vonstatten geht.

Da für eine erfolgreiche Umsetzung der Kupplungspartner eine Reaktion mit milderen Bedingungen erforderlich scheint, wird im Folgenden auf einen alternativen Reaktionstyp ausgewichen, um auf diese Weise eine bichromophore Verbindung synthetisieren zu können, die den eingangs beschriebenen Anforderungen der Zielstruktur (**12**) entspricht.

3.5.4 Versuche der Kupfer(II)acetat-katalysierten C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktionen von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion mit *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid oder 1,8-Naphtylimid unter Sauerstoffatmosphäre

Nach R. Wasielewski et al. ^[109] können sechsgliedrige Carbonsäureimide, am Beispiel des 1,8-Naphtylimid (**115**) und des kernsubstituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimids (**123**), Kupfer(II)acetat-katalysierte C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktionen mit Phenylborsäureestern (wie z.B. **124**) in Gegenwart von Triethylamin unter Sauerstoffatmosphäre bei gelindem Erwärmen eingehen. Als Lösungsmittel dient hierbei Dichlormethan.

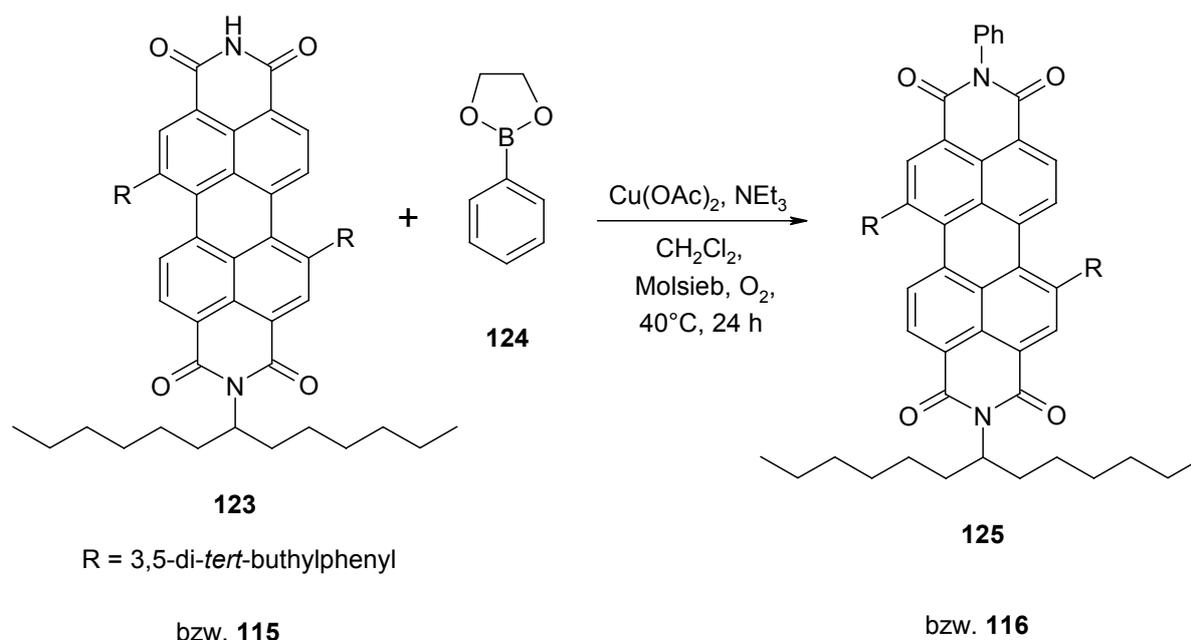


Abb.77 Kupfer(II)acetat-katalysierte C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktionen nach R. Wasielewski ^[109] mit Carbonsäureimiden (**115** und **123**) und Phenylboronsäureestern (**124**)

R. Wasielewski et al. ^[109] erhalten nach diesem Verfahren das phenyl-substituierte Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**125**) mit einer Ausbeute von 74 %, das *N*-Phenyl-1,8-naphtylimid (**116**) wird mit einer Ausbeute von 71 % dargestellt. Eine entsprechende Umsetzung mit dem *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) wird hingegen nicht in der Literatur beschrieben.

Da nach obigem Darstellungsverfahren ^[109] gute Ausbeuten insbesondere dann erzielt werden, wenn als Kupplungspartner zum einen die freie Phenylborsäure eingesetzt wird und zum anderen bei aromatisch substituierten Phenylborsäureestern der Pinakolatoborester verwendet wird, sind für eine erfolgreiche Umsetzung des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimids (**32**) die entsprechenden *N*-alkylierten DPP-Farbstoffe 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-borsäurephenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**126**) und 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**) von Interesse:

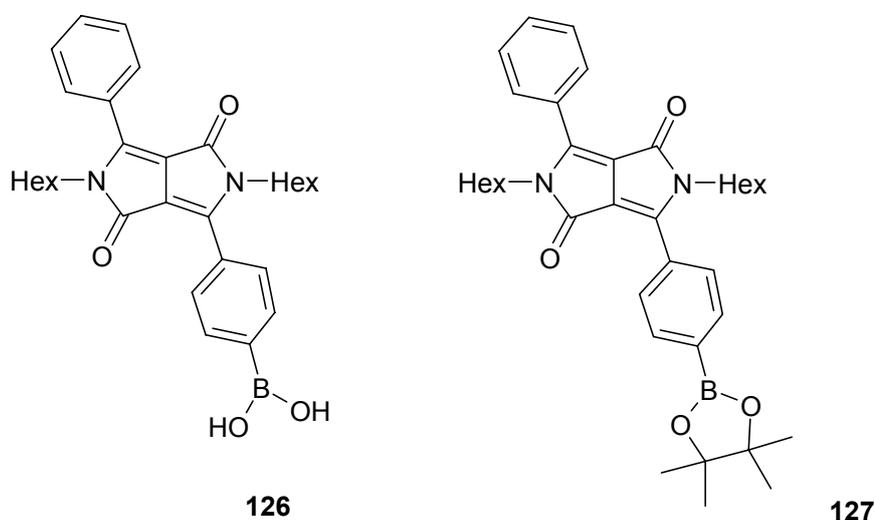


Abb.78 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-borsäurephenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**126**) und 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**)

Der neue DPP-Farbstoff (**126**) mit einer Borsäure-Gruppe in *para*-Position soll mittels *N*-Alkylierung aus 1,4-Dihydro-3-(4'-borsäurephenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**128**) dargestellt werden. Es wird daher versucht, die ebenfalls noch nicht literaturbekannte Verbindung (**128**) nach dem Verfahren von A. Iqbal ^[15] unter basenkatalytischer Wirkung von Natrium-*tert*-amylat durch Kondensation von 4-Cyanphenylborsäure (**129**) mit 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**39**) in *tert*-Amylalkohol zu synthetisieren.

Nach erfolgter Aufarbeitung erhält man eine rote Festsubstanz, die nach den analytischen Daten identisch mit dem 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“, **2**) ist. Das gewünschte Produkt 1,4-Dihydro-3-(4'-borsäurephenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**128**) läßt sich somit nicht darstellen, die Synthese der *N*-alkylierten DPP-Borsäure (**126**) bleibt daher auf dieser Route versagt. Offensichtlich wird die 4-Cyanphenylborsäure (**129**) unter basischer Einwirkung der vorliegenden Amylat-Lösung umgehend zu Benzotrinitril (**13**) reduziert. Man erhält das 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol (**2**) daher in 68 proz. Ausbeute.

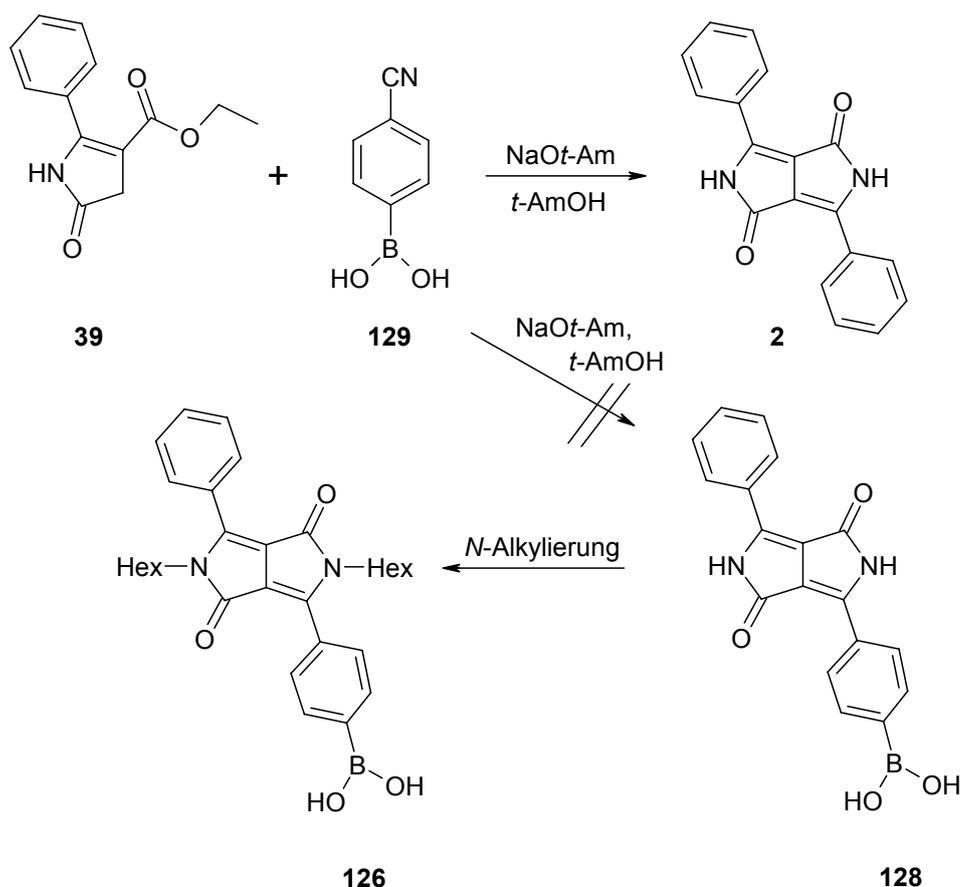


Abb.79 Versuch der Darstellung von 1,4-Dihydro-3-(4'-borsäurephenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**128**) nach A. Iqbal ^[15]

Das 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**127**) wird mittels Miyaura-Borierung ^[110,111] aus der bromierten bzw. iodierten Ausgangsverbindung (**104** bzw. **105**) durch Palladium(II)acetat-katalysierte Umsetzung mit Bis(pinakolato)diboran (**130**) in Gegenwart von Kaliumacetat in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid (DMF) mit Ausbeuten von 5 bzw. 6 % erhalten.

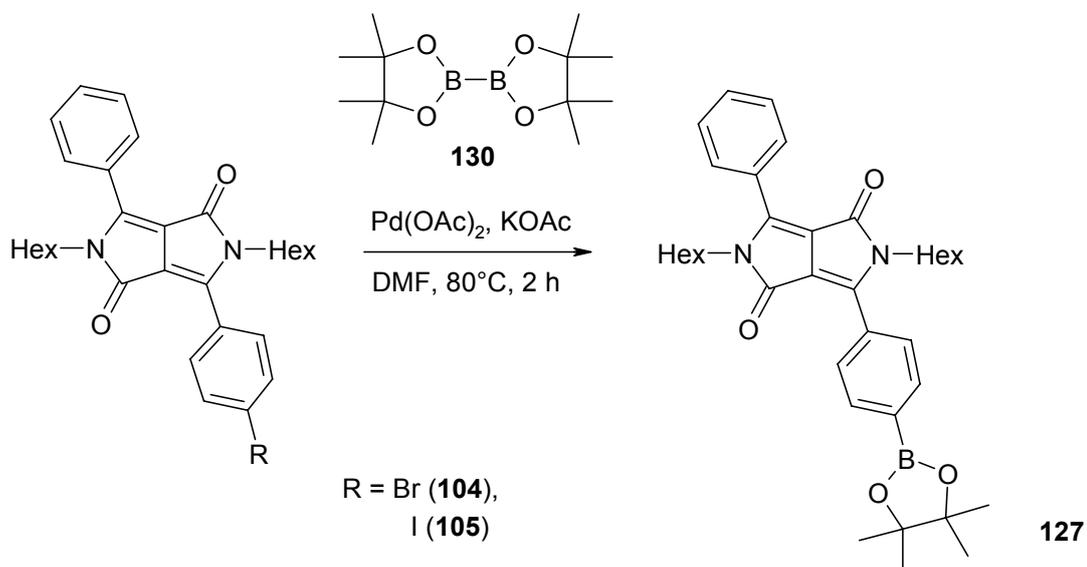


Abb.80 Darstellung des neuartigen DPP-Farbstoffs (**127**) mittels Miyaura-Borierung

Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan und in einem weiteren Säulendurchgang mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Isohexan (5:1) gereinigt. Man erhält einen roten Farbstoff in einer geringen Ausbeute von 5 %, die sich durch die Verwendung des iodierten Ausgangsmaterials (**105**) nicht nennenswert verbessern läßt und lediglich auf 6 % steigt. Auch eine Veränderung zu längeren oder kürzeren Reaktionszeiten bleibt ohne Wirkung.

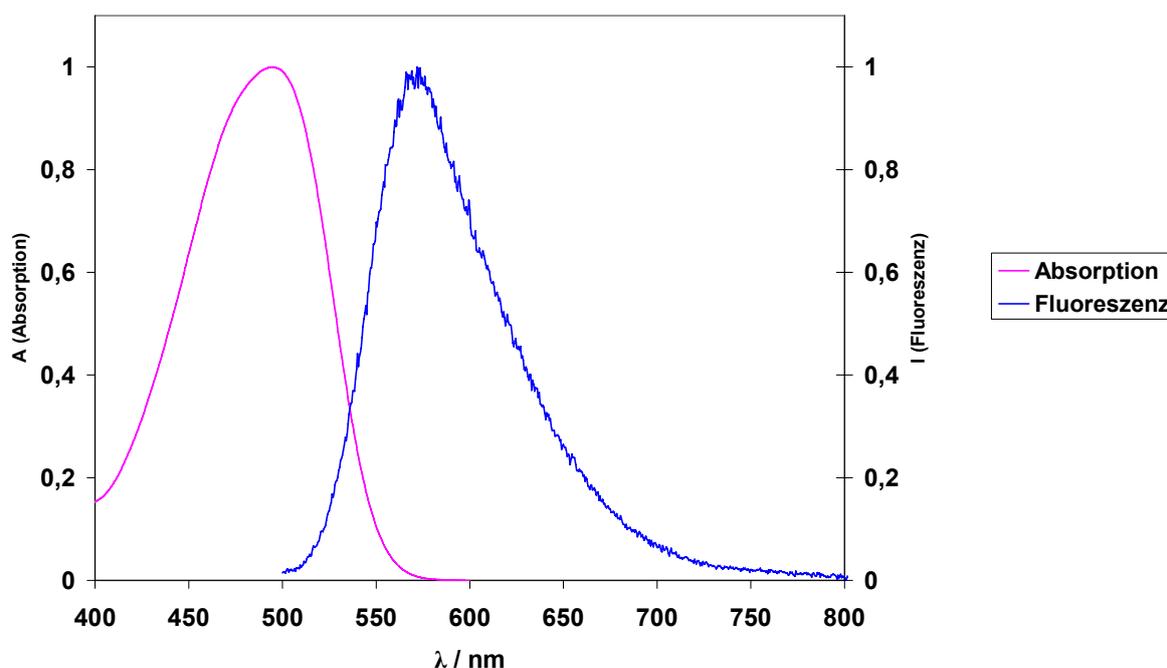


Abb.81 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**), in Lösung (CHCl_3)

Das UV/Vis-Spektrum von (**127**) zeigt einen normalen Kurvenverlauf, der im Einklang mit dem Absorptionsverhalten *N*-alkylierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole steht (siehe bitte 3.4.6.5). Auch der Absorptionskoeffizient mit $\epsilon = 20060 \text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ liegt im üblichen Bereich *N*-alkylierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole^[9].

Das Fluoreszenzspektrum weicht hingegen vom zu erwarteten Kurvenverlauf ab und besteht aus einer großen Bande. Auffallend ist in diesem Zusammenhang der große Stokes-Shift von 78 nm und eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute von 53 %, bezogen auf die Referenzsubstanz *N,N'*-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebismid (S-13) mit $\phi = 1.00$ ^[101]. Um bei der Bewertung der Ergebnisse mögliche Artefakte auszuschließen, wurde von der Verbindung (**127**) ein Fluoreszenzanregungsspektrum gemessen, dessen Kurvenverlauf erwartungsgemäß identisch mit dem des UV/Vis-Spektrums ist.

Der große Stokes-Shift, der Kurvenverlauf des Fluoreszenzspektrums, die geringe Fluoreszenzquantenausbeute und nicht zuletzt die Tatsache, daß mit der Pinakolatoborester-Gruppe im DPP-Farbstoff (**127**) ein Element (Bor) an den Phenylring gebunden ist, das bekanntlich Elektronenmangelverbindungen eingeht, führen zu der berechtigten Annahme, daß im vorliegenden Fall eine verdrillte

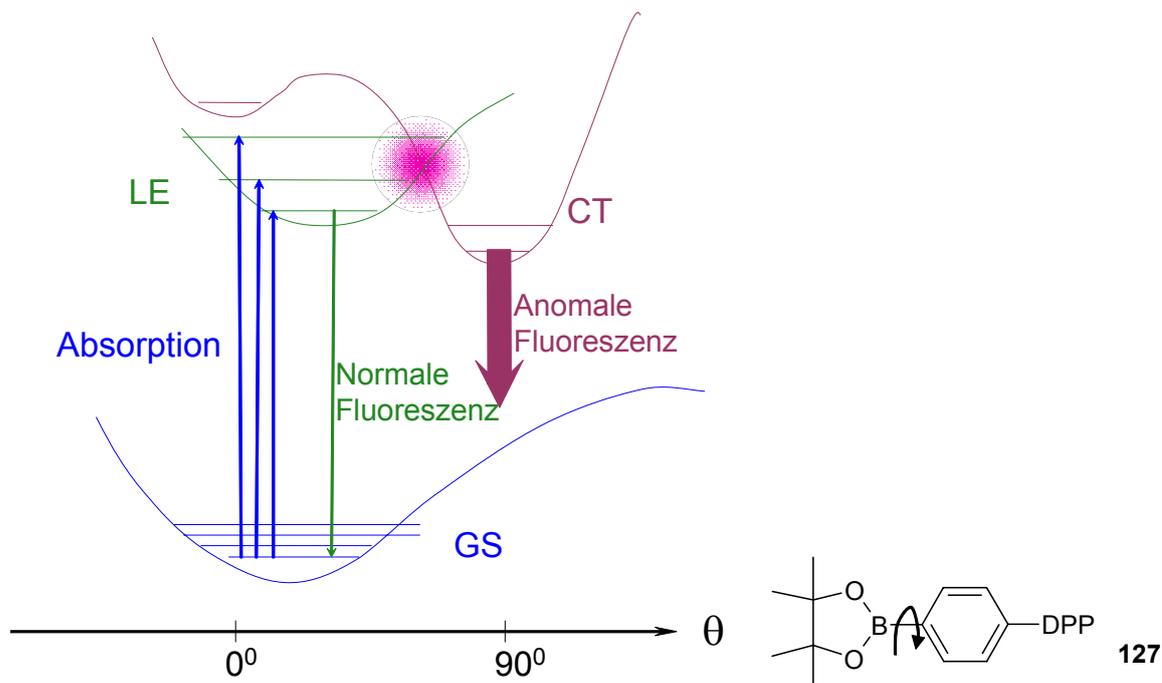


Abb.82 TICT-Mechanismus nach Z.R. Grabowski et al. ^[112] am Beispiel von DPP-Farbstoff (**127**)

intramolekulare Ladungsverschiebung für das Fluoreszenzverhalten von Verbindung (**127**) verantwortlich ist.

Der große Stokes-Shift kann durch das Vorhandensein von dualer Fluoreszenz (gleichzeitige Emission von Fluoreszenzlicht aus zwei verschiedenen angeregten Zuständen LE und CT) gedeutet werden. Zur Erklärung dieser anomalen Fluoreszenz, die von der Polarität des Lösungsmittels abhängt und die bei isolierten Molekülen und in unpolaren Medien nicht auftritt, wurde von Z.R. Grabowski et al. ^[112] anhand von 4-Cyano-*N,N*-dimethylanilin ein Mechanismus vorgeschlagen, der sich weitgehend durchgesetzt hat, und im Folgenden auch für den DPP-Farbstoff (**127**) als Erklärung dienen soll (siehe Abb. **82**).

Demnach beruht die duale Fluoreszenz nach diesem Mechanismus auf einer Torsion des Pinakolatoborester-Substituenten um die C(Phenyl)-B-Einfachbindung. Der lokal angeregten, kürzerwelligen Emission (normale Fluoreszenz) wird hierbei eine planare Geometrie zugeordnet, während der längerwelligen anomalen Fluoreszenz eine senkrechte Konfiguration (Torsionswinkel $\theta = 90^\circ$), bezogen auf die Anordnung von Substituent und Phenylring, zugeordnet wird. Nach dem strahlungslosen Übergang eines Elektrons aus dem lokal angeregten Zustand (engl. *locally excited*, LE) in einen ladungsgetrennten Zustand (Charge Transfer, CT), der durch sein hohes Dipolmoment gekennzeichnet ist, wird dieser auf zwei Arten energetisch stabilisiert: Durch die Torsion kommt es zum einen zu einer Entkopplung zwischen Pinakolatoborester-Substituent und dem π -System des Phenylringes. Das hohe Dipolmoment führt in Wechselwirkung mit einem polaren Lösungsmittel zum anderen zu einer energetischen Stabilisierung. Kern des Mechanismus der verdrehten intramolekularen Ladungsverschiebung (engl. *twisted intramolecular charge transfer*, TICT) sind jedoch die verschiedenen Absorptions- und Fluoreszenzgeometrien, sowie die Torsion als vermittelnde Reaktionskoordinate.

Die im Folgenden beschriebene Versuchsreihe der Kupfer(II)acetat-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen nach R. Wasielewski et al. ^[109] wird eingeleitet mit dem Versuch der Umsetzung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) mit 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**). Nach R. Wasielewski ^[109] werden die besten Ausbeuten erzielt, wenn die molaren Verhältnisse von Phenylborsäureester, Carbonsäureimid, Kupfer(II)acetat und Triethylamin 2.5 : 1 : 2.5 : 3 betragen.

Die Ausgangsverbindungen werden zusammen mit etwas Molekularsieb (4 Å) in Dichlormethan gelöst und unter Rühren moderat bei 40°C unter Rückfluß 24 Stunden lang erhitzt. Während der gesamten Reaktionszeit läßt man einen Sauerstoffstrom gelinde durch die Apparatur leiten. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie hinsichtlich der gewünschten Zielverbindung untersucht.

Es resultiert ein roter Feststoff, in dem sich massenspektrometrisch nur die Ausgangsmaterialien sowie das reduzierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**) nachweisen lassen. Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung kann somit nicht beobachtet werden (Variante A).

Alternativ wird versucht, das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) mit DPP-Farbstoff (**127**) unter analoger Reaktionsführung zum Wasielewski-Verfahren ^[109] in einem anderen Lösungsmittel zur Reaktion zu bringen. Der entsprechende Ansatz wird in 1,1,2,2-Tetrachlorethan, einem hochsiedenden Chlorkohlenwasserstoff, 12 Stunden bei 150°C unter Rückfluß erhitzt (Variante B). Allerdings erhält man auch in diesem Fall ein rotes Rohprodukt, in dem sich massenspektrometrisch wiederum der eingesetzte Perylenfarbstoff und das reduzierte Edukt (**103**) nachweisen lassen. Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung läßt sich auch hier nicht beobachten.

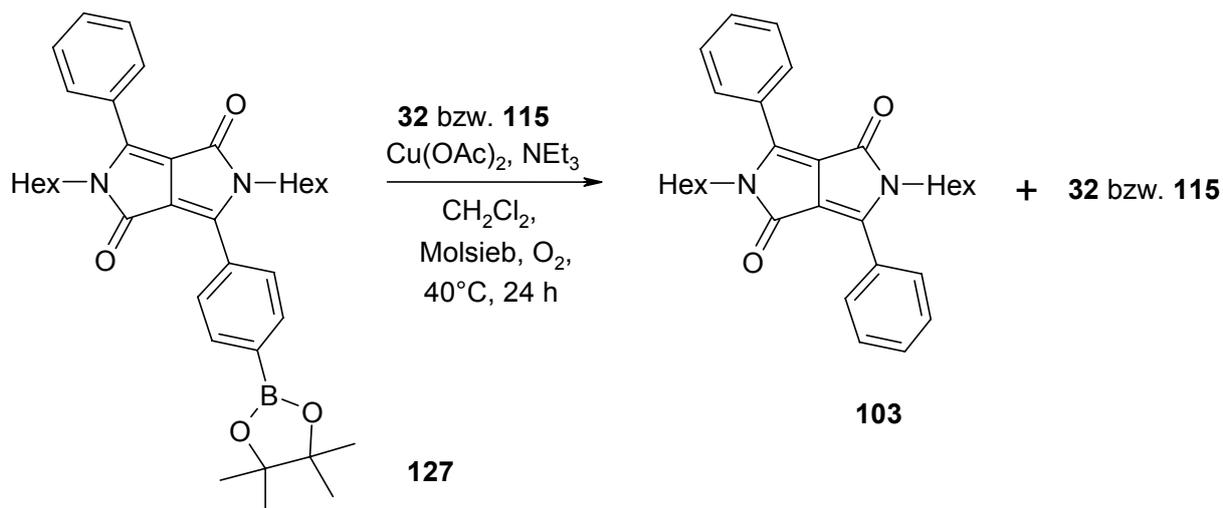


Abb.83 Versuch der Kupfer(II)acetat-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen der Carbonsäureimide (**32**) und (**115**) mit den Kupplungskomponenten (**104**) und (**105**) nach R. Wasielewski et al. ^[109] und der damit einhergehenden reduktiven Defunktionalisierung der DPP-Farbstoffe

Ebensowenig lässt sich das 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**) mit 1,8-Naphtylimid (**115**) in der Kupfer(II)acetat-katalysierten C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktionen zur Reaktion bringen. Auch in diesem Versuch (Variante C) resultiert nach der Aufarbeitung ein rotes Rohprodukt, in dem sich massenspektrometrisch nur das Ausgangsmaterial sowie das reduzierte Edukt (**103**) nachweisen lassen.

Abschließend soll in Variante D untersucht werden, ob sich das 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**) unter den gelinden Reaktionsbedingungen des Wasielewski-Verfahrens^[109] erfolgreich mit 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**105**) umsetzen lässt, um auf diesem Wege die bichromophore Verbindung (**131**) aufzubauen.

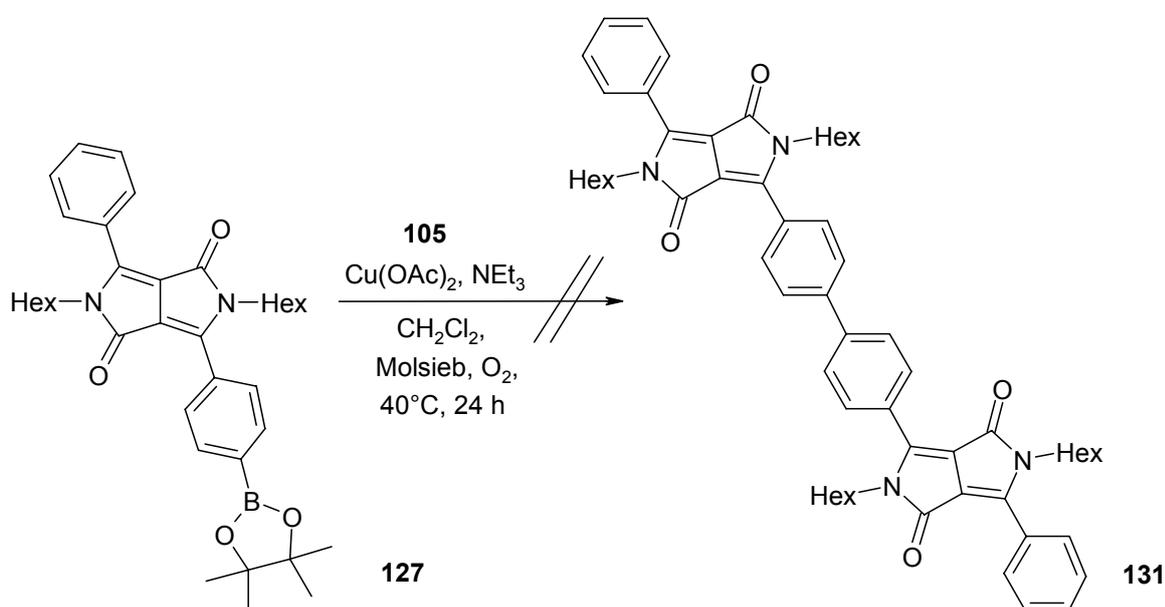


Abb.84 Versuch der Kupfer(II)acetat-katalysierten C-C-Kupplungsreaktion der funktionalisierten DPP-Farbstoffe (**105**) mit (**127**)

Das erhältliche Rohprodukt enthält nach dem Ergebnis der Massenspektrometrie jedoch ausschließlich die Ausgangsverbindungen (**105**) und (**127**). Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung (**131**) kann somit nicht beobachtet werden.

Im Lauf der vorliegenden Versuchsreihe wurde anfänglich bei der Bewertung der massenspektrometrischen Ergebnisse ein Artefakt zu Grunde gelegt. Aus den Massenspektren wurde auf den ersten Blick ersichtlich, daß die Versuchsvarianten A bis D dieser Versuchsreihe als Entstehungsprodukt die bichromophore Verbindung 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N,N,N'*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**131**) mit $m/z = 911$ hervorbringen. In Variante D konnte diese Verbindung aus dem vorliegenden Rohprodukt sogar isoliert werden. Mittels säulenchromatographischer Reinigung mit einer Mischung aus Ethylacetat und Isohexan (5:1) ließ sich nach anfänglicher Abtrennung der DPP-Edukte die Verbindung (**131**) als zinnoberroter Farbstoff gewinnen.

Wie sich im Lauf der vorliegenden Versuchsreihe allerdings herausstellte, entsteht die bichromophore Verbindung (**131**) nicht wie zuerst angenommen in einer Kupfer(II)acetat-katalysierten C-C Kupplungsreaktion von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**) mit (**105**), sondern vielmehr bei der Palladium-katalysierten Darstellung (Miyaura-Borierung) von Verbindung (**127**) selber. So bestanden bei der Aufarbeitung der Darstellungsreaktion von (**127**) die gesammelten Rückstände aus den schwer säulenchromatographisch abzutrennenden Nachfraktionen nach massenspektrometrischer Untersuchung überwiegend aus Verbindung (**131**).

Da sich das aufgereinigte 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**) mit 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**105**) nicht in einer Kupfer(II)acetat-katalysierten C-C-Kupplungsreaktion analog zum Wasielewski-Verfahren umsetzen läßt, kann davon ausgegangen werden, daß Kupfer in Zusammenhang mit Übergangsmetall-katalysierten C(Aryl)-*N*- sowie C-C-Kupplungsreaktionen von funktionalisierten 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolen kein brauchbares Element ist, zumal in seiner Gegenwart, insbesondere bei höheren Temperaturen, die eingesetzten DPP-Farbstoffe bevorzugt reduziert werden und sich gegenüber einer C(Aryl)-*N*- als auch einer C-C-Kupplungsreaktion als inert erweisen.

Ist hingegen Palladium im Reaktionsmedium zugegen, wie etwa bei der Miyaura-Borierung von (**104**) oder (**105**), so lassen sich diese 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole unter den herkömmlichen Reaktionsbedingungen einer Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion untereinander zur Reaktion bringen, woraus die dimere Verbindung (**131**) hervorgeht. Die Ergebnisse entsprechender Versuche von Palladium-katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen funktionalisierter DPP-Farbstoffe werden im folgenden Abschnitt (3.6) beschrieben.

3.6 Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen

Die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zum Aufbau komplexer Moleküle, wie z.B. Zielverbindung (**12**), ist das Herzstück der Organischen Chemie. Mit einer großen Vielfalt von Reaktionen, die oft in der Vergangenheit mit Nobelpreisen gewürdigt worden sind (z.B. Grignard- oder Diels-Alder-Reaktionen), lassen sich solche Transformationen effektiv bewerkstelligen. Katalytischen Verfahren zur C-C-Verknüpfung kommt aufgrund der ökonomisch und ökologisch günstigen Reaktionsführung eine besondere Bedeutung zu.

Durch Einsatz von Übergangsmetall-Katalysatoren kann die Kupplung von einem Arylhalogenid mit einer Alken-Komponente erreicht werden^[113]. Hierfür hat sich vor allem Palladium als das Metall der Wahl erwiesen. Stabil in den Oxidationsstufen 0 und +II kann Palladium Substrate durch oxidative Additionen aktivieren, mit weiteren Reagenzien durch Insertion zur Reaktion bringen und unter reduktiver Eliminierung das Produkt freisetzen. Darüber hinaus koordiniert Palladium besonders gut mit Alkenen, wodurch sich die hohe Reaktivität dieser Substanzklasse in Palladium-katalysen erklärt.

Zu den neueren Reaktionen der Organischen Chemie gehört die Heck-Reaktion, die Palladium-katalysierte C-C-Verknüpfung einer Arylkomponente mit einem Olefin. Die zu kuppelnde Verbindung, im allgemeinen ein Halogenid (Bromid oder Iodid), wird zuerst mit einem Palladiumkomplex umgesetzt, der dann als Kupplungspartner des Olefins fungiert.

Im Folgenden soll deshalb der Versuch der Palladium-katalysierten C-C-Kupplungsreaktion von *N,N*-substituierten 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionen (**104** und **112**, Arylkomponente) mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**, Olefinkomponente) beschrieben werden, um auf diese Weise der in der Problemstellung geforderten Struktur der Zielverbindung (**12**) weitestgehend nahe zu kommen (siehe Abb. **85**).

Die Olefinkomponente (**93**) wird zusammen mit 2,5-*N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**112**) und katalytischen Mengen an Tris-*o*-tolylphosphin (0.2 eqv.) und Palladium(II)acetat (0.1 eqv.) unter Zugabe von Triethylamin in Toluol gelöst und 12 Stunden bei 130°C unter Rückfluß erhitzt (Variante A)^[114]. Der Verlauf der Reaktion wird dünnschicht-chromatographisch kontrolliert. Nach Beendigung der Reaktion erhält man ein rotes Rohprodukt, in dem sich massenspektrometrisch jedoch nur das eingesetzte Perylenbisimid (**93**) sowie das decarboxylierte und debromierten DPP-Edukt (**96** und **2**) nachweisen lassen. Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung (**132**) kann somit nicht beobachtet werden.

Auch in diesem Fall beobachtet man neben der bei längerem Erhitzen über 100°C zu erwartenden Decarboxylierung^[115] erneut eine reduktive Dehalogenierung am Arylrest des *tert*-butyloxycarbonylierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrols (**112**). Offenbar hat ein elektronisch anders gearteter *N*-Substituent keinen hemmenden Einfluß auf die Reduktion des DPP-Farbstoffs unter den gegebenen Reaktionsbedingungen.

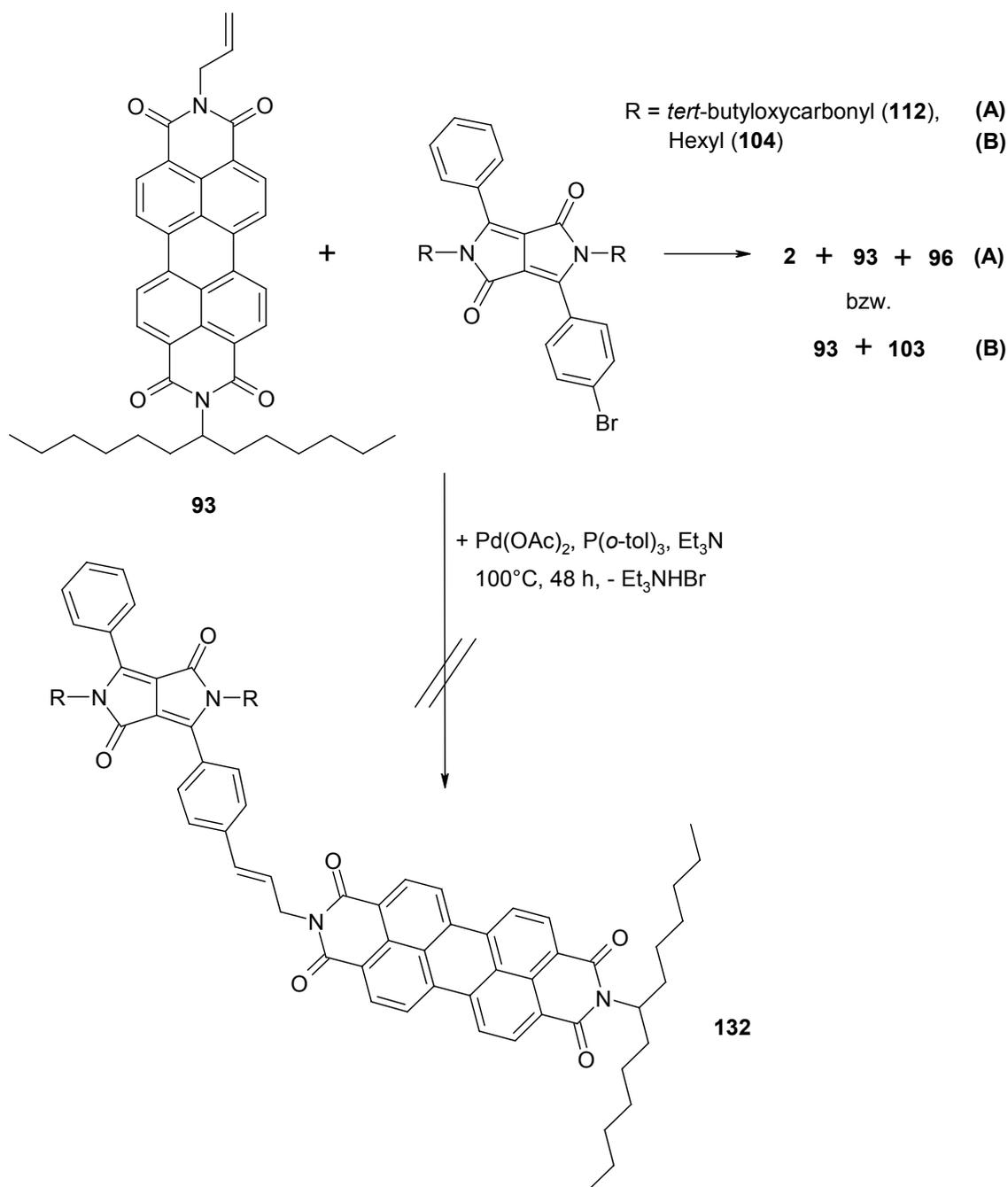


Abb.85 Versuch der Darstellung des Bichromophors (**132**) mittels Heck-Reaktion und der damit einhergehenden Dehalogenierung der DPP-Farbstoffe

Das *N*-alkylierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole (**104**) läßt sich nach den obigen Bedingungen der Heck-Reaktion ebensowenig mit dem Perylenfarbstoff (**93**, Olefin-komponente) umsetzen (Variante B) wie DPP-Farbstoff (**112**). Auch in diesem Versuch resultiert nach der Aufarbeitung ein rotes Rohprodukt, in dem sich massenspektrometrisch nur das eingesetzte Perylenbisimid (**93**) sowie das debromierte Edukt (**103**) nachweisen lassen. Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung wird auch hier nicht beobachtet.

Da aus vorangegangenen Versuchen (siehe 3.5.3) bekannt ist, daß sich *N*-alkylierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole unter den herkömmlichen Reaktionsbedingungen

einer Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion miteinander zur Reaktion bringen lassen - woraus die bichromophore Verbindung (**131**) hervorgeht - soll eine derartige Biaryl-Synthese im Folgenden zielgerichtet erfolgen.

3.6.1 Palladium-katalysierte Darstellung von DPP- Bichromophor (**131**)

Im Allgemeinen stellt die Ullmann-Kupplung ^[116] das Standardverfahren dar, nach dem sich Biaryle aus aromatischen Halogeniden mit Hilfe von Kupferpulver bei ca. 200°C synthetisieren lassen. Allerdings ist dieses Verfahren mit extremen Reaktionsbedingungen verbunden, die die Anwendung, insbesondere bei Anwesenheit von funktionellen Gruppen und thermolabilen Substraten, stark einschränkt.

In den frühen 1970er Jahren berichteten R.O.C Norman et al. ^[117,118] von den ersten Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen von Phenylhalogeniden unter den typischen Bedingungen der Heck-Reaktion. Phenyliodide können demnach in guten Ausbeuten miteinander gekuppelt werden, wenn sie mit katalytischen Mengen an Palladium(II)acetat in Triethylamin bei 100°C refluxiert werden.

J. Hassan und M. Lemaire ^[119] stellen unsymmetrische Biaryle dar, indem sie die entsprechenden Phenylhalogenide mittels Palladium(II)acetat in *para*-Xylol bei 130°C unter Zugabe von Diisopropylethylamin (Hünig-Basis) miteinander kuppeln. In diesem schonenden Verfahren wird zusätzlich Tetrabutylammoniumbromid hinzugegeben. Dieses Ammonium-Salz dient nach T. Jeffery weniger als Phasentransferkatalysator als vielmehr der Regeneration von Palladium in der Oxidationsstufe Null ^[119]. Desweiteren stabilisiert es die katalytisch wirksamen Palladium-Nanopartikel vor deaktivierender Clusterbildung ^[117].

Daher wird im folgenden Ansatz in Anlehnung an J. Hassan, M. Lemaire ^[118] und T. Jeffery ^[120] 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**105**) in einer Palladium(II)acetat-katalysierten Kupplungsreaktion unter Verwendung von Tetrabutylammoniumbromid und Triethylamin in Toluol 12 Stunden bei 130°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das leuchtend rote Rohprodukt säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt, wobei zunächst nicht umgesetztes Ausgangsmaterial (**105**), sowie als Nebenprodukt in geringer Menge entstandenes diiodiertes DPP-Edukt (**103**) entfernt wird.

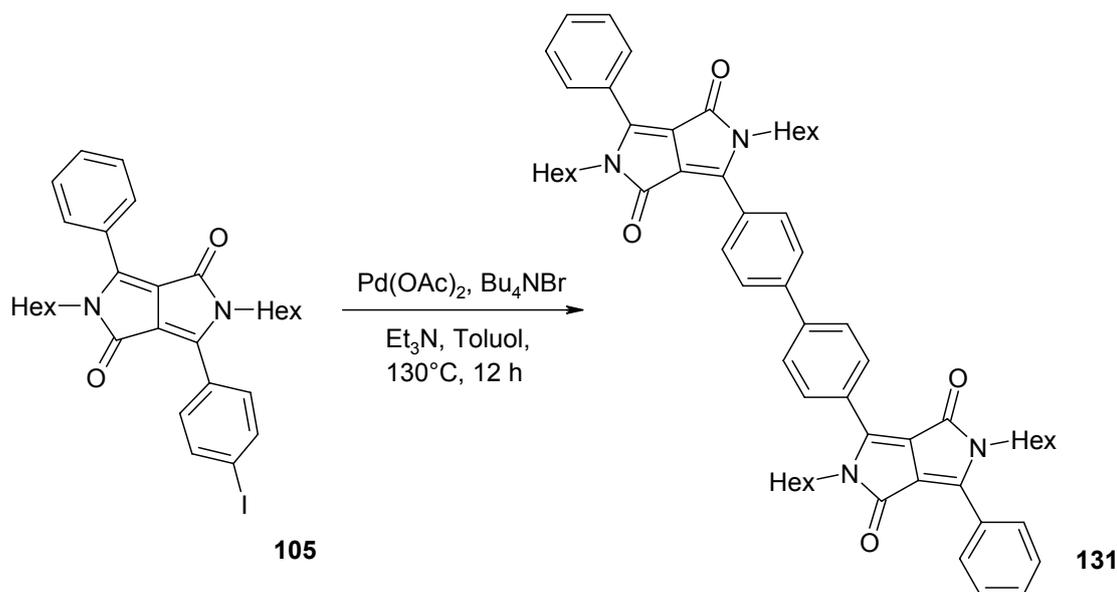


Abb.86 Palladium-katalysierte Darstellung DPP - Bichromophors (**131**)

Man erhält das 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N,N,N*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (DPP- Bichromophor **131**) als leuchtend zinnberroten Farbstoff durch Elution mit einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol (10:1) analysenrein in 49 proz. Ausbeute.

Der DPP-Bichromophor aus Verbindung 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**), ist in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Er fluoresziert sowohl im Festkörper als auch in Lösung, wobei die Lösung eine deutlich schwächere Fluoreszenz zeigt als eine vergleichbare Lösung von Monochromophor (**103**).



Abb.87 DPP-Farbstoff (Monochromophor, **103**, links) und der DPP- Bichromophor (**131**, rechts), in Lösung (CHCl_3)

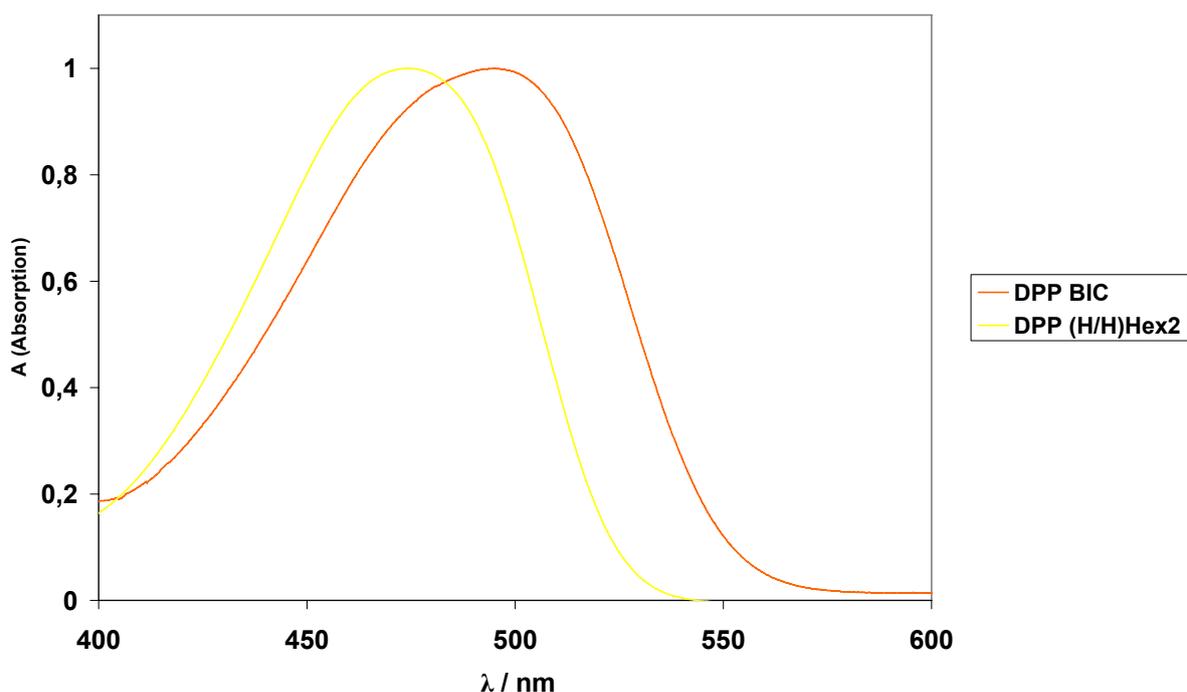


Abb.88 UV/Vis - Absorptionsspektren des DPP-Farbstoffs DPP (H/H)Hex2 (**103**) sowie des DPP- Bichromophors DPP BIC (**131**), in Lösung (CHCl_3)

Wie man anhand der Abb. 87, 88 und 89 erkennen kann, zeigt der aus zwei hexylierten DPP-Einheiten (**103**) aufgebaute Bichromophor (**131**) aufgrund einer damit verbundenen Verlängerung des π -Systems im UV/Vis -und Fluoreszenzspektrum deutliche Unterschiede zum entsprechenden Monomer (**103**). Das Absorptionsmaximum ist dabei um 25 nm bathochrom, das Emissionsmaximum um 45 nm bathochrom gegenüber dihexyliertem „Ferrari-Rot“ (**103**) verschoben. Der Einfluß der Verlängerung des π -Systems macht sich auf die Emission des Fluoreszenzlichtes stärker bemerkbar als auf die Absorption, da im angeregten Zustand aufgrund der eingenommenen Planarität eine bessere Konjugation des π -Systems möglich ist.

Der Absorptionskoeffizient des Bichromophors (**131**) hat sich mit $\varepsilon = 33160 \text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]}$ im Vergleich zu (**103**) mit $\varepsilon = 16060 \text{ [M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{]}$ geringfügig mehr als verdoppelt.

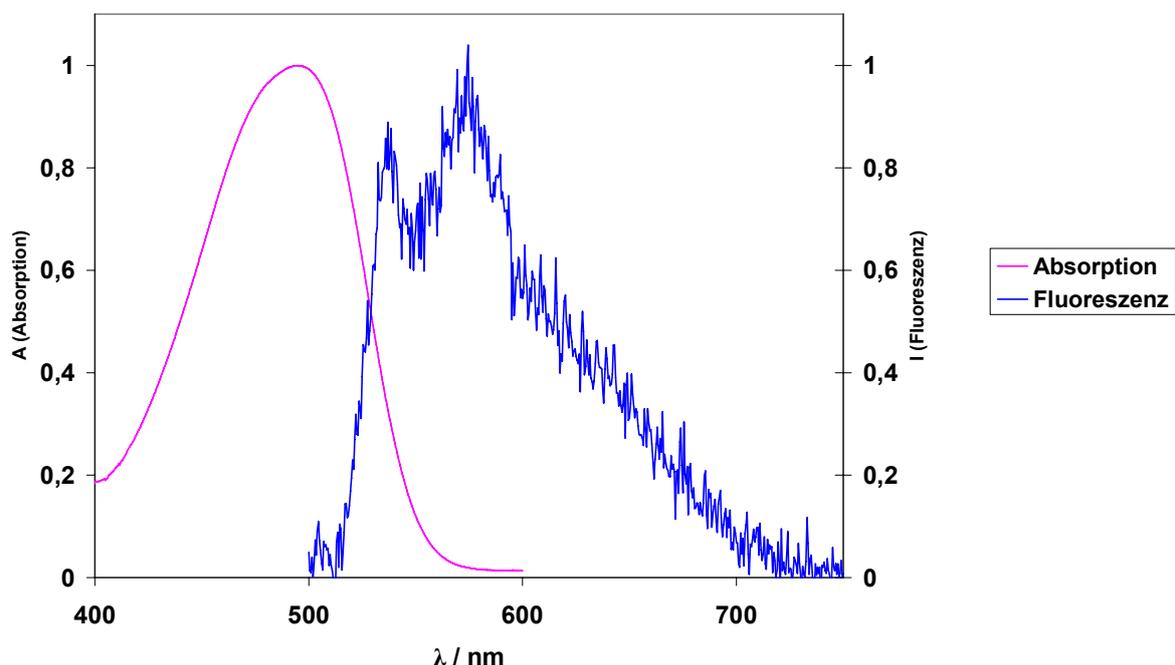


Abb.89 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N',N,N'*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (DPP- Bichromophor, **131**), in Lösung (CHCl_3)

Das Fluoreszenzspektrum von (**131**) weicht vom üblichen Kurvenverlauf eines *N*-alkylierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrols ab und besteht aus einer aufgespalteten Bande. Auffallend ist in diesem Zusammenhang wiederum der große Stokes-Shift von 80 nm und eine kleine Fluoreszenzquantenausbeute von 59 %, bezogen auf die Referenzsubstanz *N,N'*-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bismid (S-13) mit $\phi = 1.00$ ^[101]. Diese Meßwerte weisen auf das Vorliegen einer Excitonenwechselwirkung (Davydov-Aufspaltung) hin. Die Excitonenwechselwirkung ist streng genommen ein Festkörper-Effekt, die sich auch bei Molekülen in Lösung bemerkbar machen kann, wenn zwei Chromophore in einem Molekül nahe beieinander fixiert sind. Voraussetzung hierfür ist, daß die Chromophore voneinander elektronisch entkoppelt sind ^[121].

Ein Exciton ist beim Kristall ein wanderndes Elektronen-Loch-Paar, das entsteht wenn durch elektronische Anregung, also z.B. mit Licht, ein Elektron in ein höher

liegendes Orbital angehoben wird und somit ein „Loch“ zurückläßt. Damit ein Exciton wandern kann, muß eine Möglichkeit der intermolekularen Wechselwirkungen bestehen, durch die die Anregung weitergeleitet wird. Im Fall der Excitonenwechselwirkung bzw. -wanderung geschieht dies durch die Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolmomenten der elektronischen Anregung, die durch die Änderung der Elektronenverteilung während der Anregung entsteht. Diese Ladungsverschiebung wird sodann von Molekül zu Molekül weitergegeben ^[122].

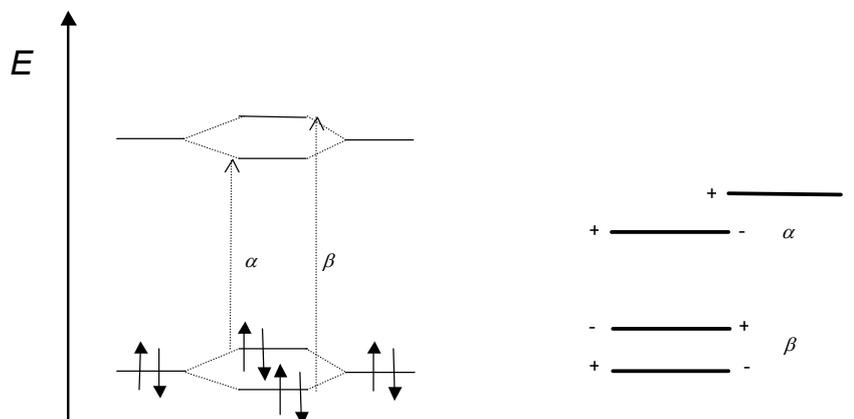


Abb.90 Davydov-Aufspaltung ^[123]

Geht man davon aus, daß die zwei DPP-Einheiten im Bichromophor (**131**) durch eine Torsion um die zentrale C-C-Einfachbindung voneinander elektronisch entkoppelt werden, kann man die Theorie der Excitonenwechselwirkung zur Erklärung dieser in Abb. 89 beobachteten Aufspaltung der Fluoreszenzbande in zwei Peaks heranziehen. Zur sog. Davydov-Aufspaltung ^[123] in N Banden kommt es, wenn eine Elementarzelle N Moleküle beinhaltet. Im vorliegenden Fall können im Bichromophor (**131**) also zwei DPP-Einheiten eine unterschiedliche Ausrichtung einnehmen: So können die Übergangsdipole der beiden DPP-Einheiten sich zueinander parallel (β) oder versetzt (α) orientieren. Das resultierende Dipolmoment kann sich somit in Querrichtung (β) oder in Längsrichtung (α) zur Molekülachse von (**131**) orientieren. Hierdurch erfolgt eine Aufspaltung der Fluoreszenzbande in einen kurz- (β) und in einen langwellig (α) verschobenen Peak (siehe Abb. 90).

Das Festkörperfluoreszenzspektrum von (**131**) zeigt erwartungsgemäß eine große Bande, dessen Emissionsmaximum im Vergleich zum Monomer (**103**) um 55 nm bathochrom verschoben ist. Im Festkörper von (**131**) ist aufgrund einer ausbleibenden Aufspaltung der Fluoreszenzbande offenbar keine unterschiedliche Orientierung der Übergangsdipole der einzelnen DPP-Chromophore möglich, zumal die Freiheitsgrade des Gesamtmoleküls im festen Zustand eingeschränkt sind.

3.6.2 Versuch der alternativen Darstellung von DPP - Bichromophor (**131**) nach dem Verfahren von A. Iqbal ^[15]

Alternativ soll versucht werden den DPP-Bichromophor 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'- N,N',N',N' -tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion (**131**) mittels N -Hexylierung aus 3,3'-(Biphenyl-4,4'-diyl)-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**133**) darzustellen. Es wird

versucht, den nicht literaturbekannte DPP-Farbstoff (**133**) nach dem eingangs vorgestellten Darstellungsverfahren von A. Iqbal ^[15] durch Kondensation von 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (**39**) mit 4,4'-Biphenyldinitril (**134**) unter basenkatalytischer Wirkung von Natrium-*tert*-amylat in *tert*-Amylalkohol zu synthetisieren (siehe Abb. **91**).

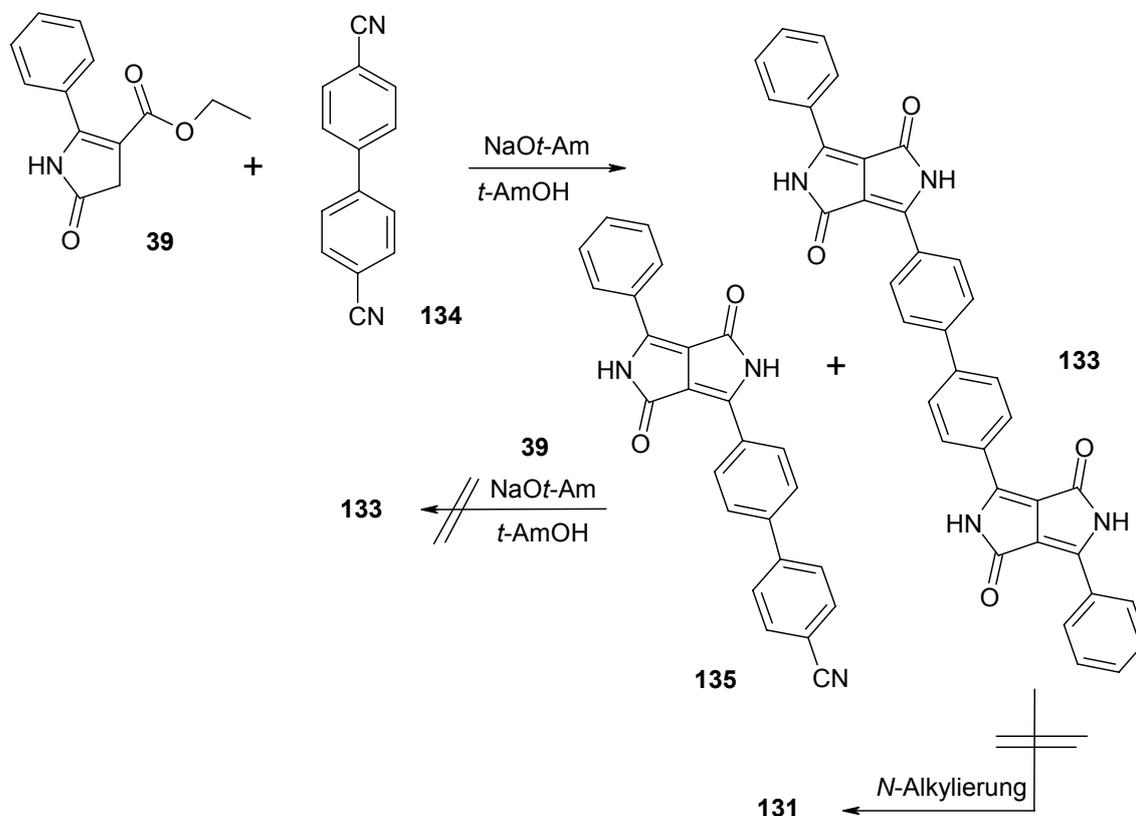


Abb.91 Versuch einer alternativen Darstellung von DPP- Bichromophor (**131**)

Man erhält ein violettes Feststoffgemisch, das nach dem massenspektrometrischen Befund ein Pigmentgemisch aus geringem Anteil der gewünschten Verbindung 3,3'-(Biphenyl-4,4'-diyl)-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**133**) sowie dem überwiegenden Hauptprodukt 1,4-Dihydro-3-(4',4'-biphenylnitril)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**135**) ist. Eine dünnschichtchromatographische Trennung dieses Feststoffgemisches gelingt nicht, zumal die Substanz unlöslich in den gut solvatisierenden Lösungsmitteln Cyclohexanon und *N,N'*-Tetramethylharnstoff und sogar sehr schwerlöslich in Dimethylsulfoxid (DMSO) ist.

Um eine vollständige Kondensation des verwendeten Aryllactamesters (**39**) mit den Nitrilgruppen des 4,4'-Biphenyldinitrils (**134**) zu erreichen wird versucht, die vorliegende Festsubstanz erneut mit 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-pyrrolin-2-on (**39**) unter den obigen Versuchsbedingungen umzusetzen. Die bei dieser Reaktion erhältliche schwarzviolette Festsubstanz ergibt massenspektrometrische Daten, die nicht näher zugeordnet werden können.

Das gewünschte Produkt 3,3'-(Biphenyl-4,4'-diyl)-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**133**) lässt sich somit hier nicht darstellen, eine alternative Synthese des DPP-Bichromophors (**131**) bleibt daher auf dieser Route versagt.

3.6.3 Palladium-katalysierte Darstellung von Bichromophor DPP-S13 (136)

Nach T. Jeffery^[120] lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit von Heck-Reaktionen durch Zugabe eines Tetraalkylammonium-Salzes derart erhöhen, daß dadurch niedrigere Reaktionstemperaturen ausreichen. Dies ist besonders interessant, möchte man *N*-alkylierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole in einer Heck-Reaktion umsetzen, ohne Gefahr zu laufen aufgrund hoher Reaktionstemperaturen und der Anwesenheit eines Übergangsmetalls eine reduktive Defunktionalisierung herbeizuführen, wie dies in den vorangegangenen Versuchen leider vorstatten ging.

Um auf diesem Wege mit der Darstellung des Bichromophors DPP-S13 (136) der in der Problemstellung vorgestellten Struktur der Zielverbindung (12) weitestgehend nahe zu kommen wird im folgenden Ansatz 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iod-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (105) in einer nach T. Jeffery^[120] modifizierten Heck-Reaktion unter Verwendung von Tetrabutylammoniumbromid, Tris-*o*-tolylphosphin, Palladium(II)acetat und Triethylamin mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (93, Olefinkomponente) zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wird unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in nicht getrocknetem *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel durchgeführt. Zwecks Homogenisierung der vorliegenden Suspension wird abschließend Tetrahydrofuran hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird sodann 2½ Stunden bei 50°C erhitzt (Variante A). Nach Beendigung der Reaktion und dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein fruchtrot Rohprodukt, das mittels Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie hinsichtlich der gewünschten Zielverbindung (136) untersucht wird.

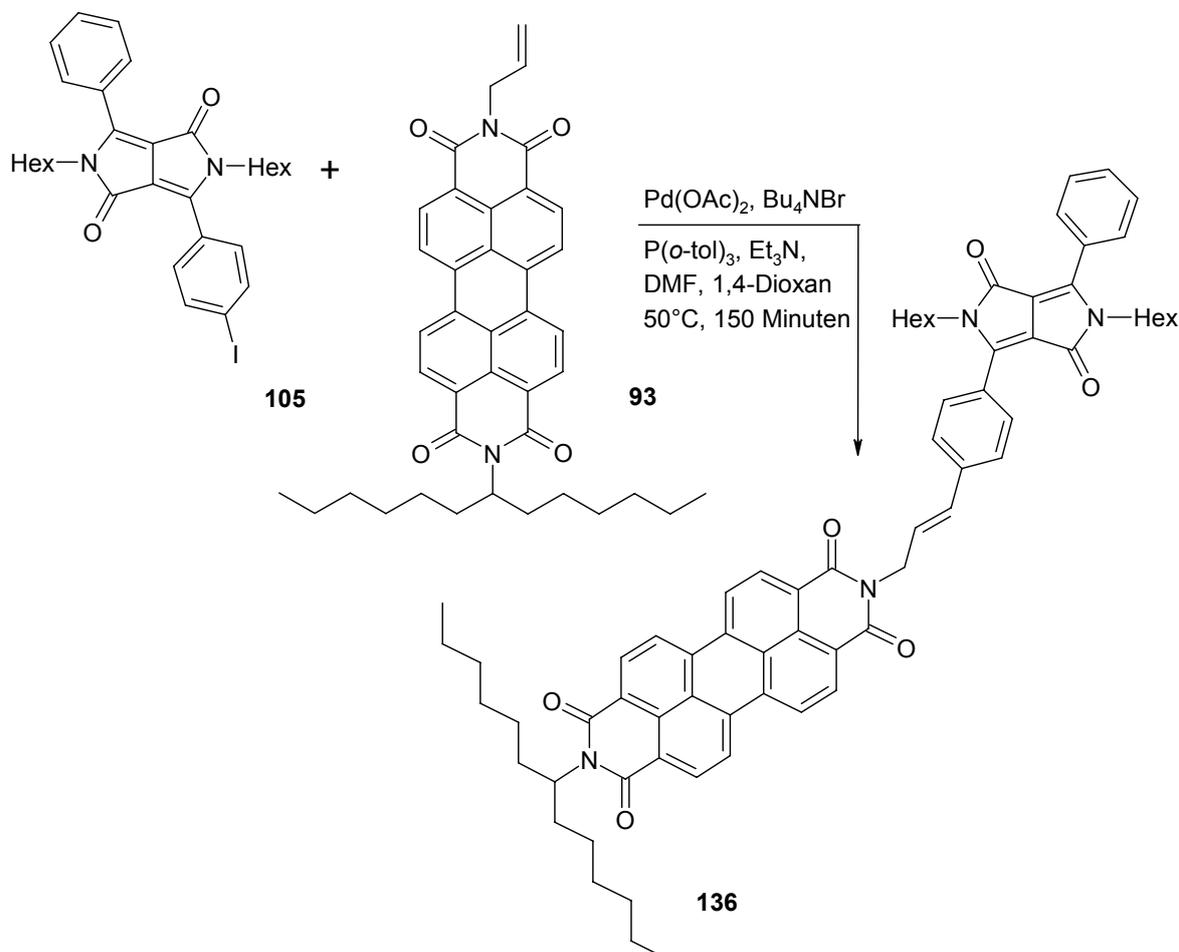


Abb.92 Palladium-katalysierte Darstellung des Bichromophors DPP-S13 (136)

Nachdem sich die gewünschte Zielverbindung (**136**) massenspektrometrisch und dünnschichtchromatographisch nachweisen läßt, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt. Hierbei werden drei farbige Fraktionen eluiert, die das *N,N*-dihexylierte DPP-Edukt (**105**, 1. Fraktion), das nicht umgesetzte Perylenbisimid (**93**, 2. Fraktion) sowie das gewünschte Produkt (**136**, 3. Fraktion) enthalten. Um die gewünschte Zielverbindung zufriedenstellend aufzureinigen, sind zwei weitere Säulendurchgänge von Fraktion 3 mit Dichlormethan und einer darauffolgenden mit Dichlormethan/Acetonitril (10:1) notwendig. Man erhält das 4'-(2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-yl)-propen-2-yl-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetra-carbonsäurebisimid (DPP-S13-Bichromophor, **136**) als einen roten Farbstoff.

Eine Bestimmung der Ausbeute durch Auswaage bereitete Schwierigkeiten, da das Produkt an der Glasgefäßwand als dünner Substanzfilm anhaftet und durch Acetonitril nicht zur Fällung gebracht werden kann. Aus der Differenz zum Tara-Wert des Glasgefäßes ermittelt man eine Ausbeute von < 3 mg (< 3 %).

Der Versuch mittels eines Langzeitansatzes (Variante B) die schlechte Ausbeute zu verbessern schlägt fehl. Bei analoger Reaktionsführung zu obigen Bedingungen wird der Ansatz bei 50°C 10 Tage erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion und analoger Aufarbeitung zum obigen Versuch (Variante A) erhält man ebenfalls einen roten Farbstoff. Eine Verbesserung der Ausbeute von Bichromophor DPP-S13 (**136**) stellt sich nicht ein, und ist aus obigen Gründen schlecht bestimmbar.

Neben nicht umgesetzten Perylenbisimid (**93**), läßt sich bei der Aufarbeitung im zweiten Säulendurchgang statt des DPP-Edukts (**105**) die entsprechend bichromophore Verbindung 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N',N,N'*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**131**) abtrennen und mit 14 proz. Ausbeute isolieren. Bei längeren Reaktionszeiten Palladium-katalysierter C-C-Knüpfungsreaktionen treten offensichtlich *N*-alkylierte 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-*c*]pyrrole bevorzugt in Reaktion miteinander, anstatt mit der ebenso anwesenden Olefinkomponente (**93**) zu reagieren.

Eine Charakterisierung der bichromophoren Verbindung (**136**) wird neben den noch in Folge zu diskutierenden Ergebnissen der UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) vorgenommen:

Die NMR-Daten von (**136**) belegen eindeutig die Bildung des Bichromophors aus einer DPP -und einer *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid-Einheit. So finden sich im ¹H-NMR-Spektrum sowohl die typischen Signale des sekundären Alkylrestes als auch die üblichen vier Dubletts im Bereich um 8.7 ppm, die aus den vier unterschiedlichen Protonen-Paaren des Perylen-Aromaten hervorgehen. Desweiteren finden sich die Signale der beiden Hexylreste bei 0.82 (terminale Methylgruppen), 1.30 (breites Signal der Methylengruppen), 1.63 (diastereotope Protonen in α -Stellung zum C-Atom, welches den Lactam-Stickstoff trägt) und 3.76 ppm (direkt am Lactam-Stickstoff gebundene Methylengruppe) leicht tieffeldverschoben gegenüber den NMR-Signalen von dihexyliertem „Ferrari-Rot“ (**103**) wieder. Im Bereich der aromatischen Protonen erscheinen zusätzlich zu den Signalen der Perylenprotonen zwei Dubletts bei 7.42 und 7.79 ppm (³*J* = 8.0 Hz, 2H), die dem *para*-substituierten Phenylring der DPP-Komponente von Verbindung (**136**) gehören.

Der zweite, unsubstituierte Phenylring dieser Komponente wird durch das Multipllett bei 7.52 ppm wiedergegeben. Bei 4.85 ppm erscheint das Signal der Methylengruppe, die sich zwischen olefinischer Doppelbindung und dem Carbonsäureimid befindet als Dublett. Von Interesse sind abschließend die Signale der beiden olefinischen Protonen. Ihre Signale führen zu einem Dublett bei 5.25 ppm ($^3J = 10.0$ Hz) bzw. 5.36 ppm ($^3J = 16.0$ Hz) und zu einem Multipllett (in Nachbarschaft zur Methylengruppe) bei 6.04 ppm. Da die isolierte Verbindung (**136**) durch eine Heck-Reaktion hervorgeht, sollte ein *trans*-substituiertes Endprodukt zu erwarten sein. Aufgrund des vorliegenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum muß man aber bei der bichromophoren Verbindung (**136**) feststellen, daß diese als *cis-trans*-Isomerengemisch vorliegt, beide Isomeren liegen entsprechend dem NMR-Spektrum im Verhältnis 1:1 vor (Abb. 92a):

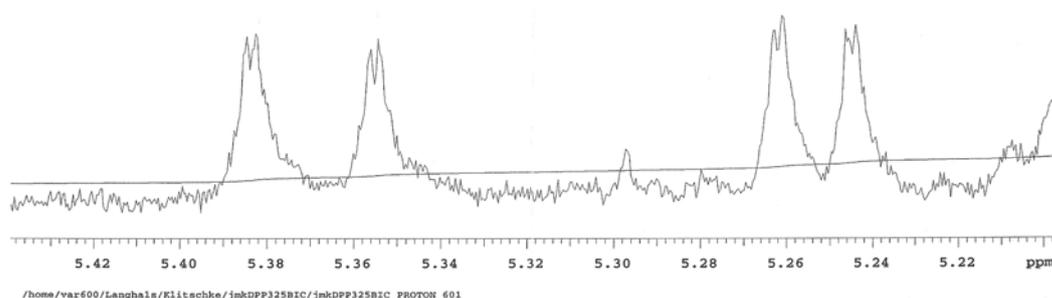


Abb.92a Dublettsignale der phenylständigen olefinischen Protonen im *cis-trans*-Isomerengemisches der bichromophoren Verbindung (**136**)

Eine *trans*-Doppelbindung besitzt eine größere Kopplungskonstante als eine *cis*-Doppelbindung, folglich spiegelt das Dublett bei 5.36 ppm die phenylständigen olefinischen Protonen des *trans*-Isomers wieder, das Dublett bei 5.25 ppm die Protonen des entsprechenden *cis*-Isomers.

Der DPP-S13-Bichromophor (**136**) zeigt erwartungsgemäß den Molekülpeak bei $m/z = 1067$, durch Spaltung des Moleküls in seine aufbauenden Fragmente resultieren Peaks bei $m/z = 612$ bzw. 455, wobei letzterer verhältnismäßig intensiv ist. Aufgrund der Tatsache, daß alle sekundär-substituierten Perylenbisimide bei der Aufnahme eines Massenspektrums leicht den entsprechenden Alkylrest abspalten (Mc Lafferty-Umlagerung) resultiert aus der hierdurch auftretenden Massendifferenz der Peak bei $m/z = 430$. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum (FAB) liefert ebenso als Molekülpeak $m/z = 1067$ mit $\Delta = 0.1909$.

Bei der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) handelt es sich um eine Art der Flüssigchromatographie ähnlich der HPLC. Die Trennung findet hier jedoch rein aufgrund der Größe (genauer: dem hydrodynamischen Volumen) der Moleküle in Lösung statt. Die GPC ermittelt je nach Detektor die Molmassenmittelwerte (M_n , M_w , M_z) der (Polymer)probe. Die GPC bietet den Vorteil, daß die analytische Bestimmung im Vergleich zur Massenspektrometrie ohne thermische Belastung der Proben-substanz vonstatten geht. Man erhält als Zahlenmittel der Molmasse (M_n) von Verbindung (**136**) den Wert 1271, der im Vergleich zum ermittelten Wert von 602 für das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) etwas mehr als doppelt so hoch ist.

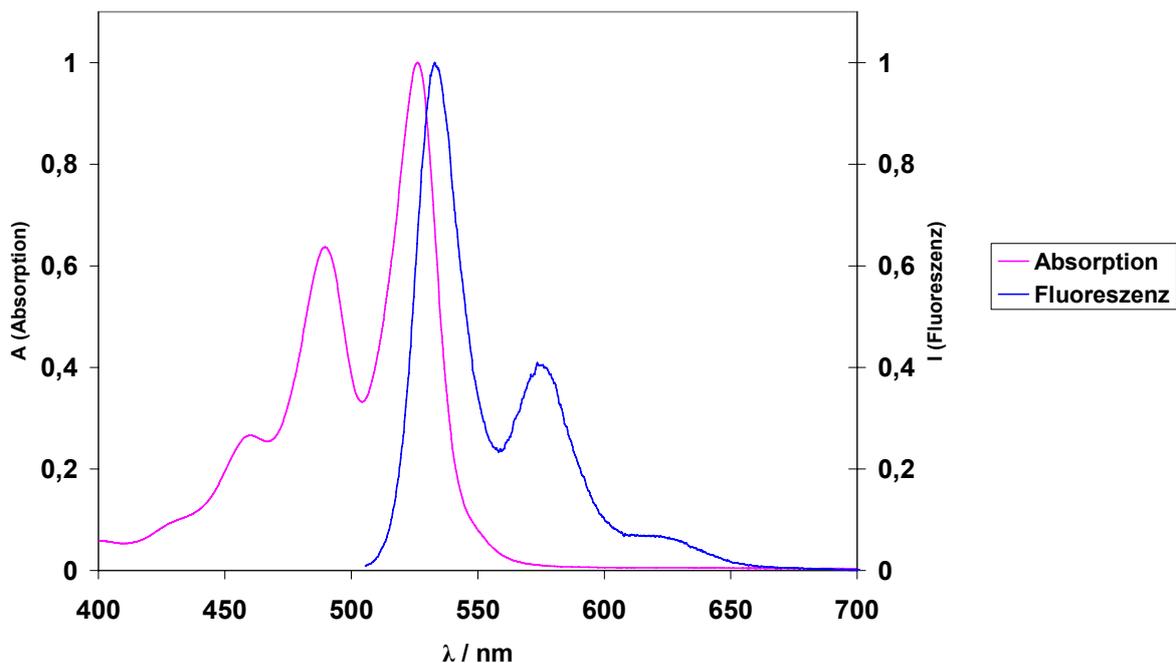


Abb.93 UV/Vis-Absorptions -und Fluoreszenzspektrum des DPP-S13-Bichromophors (**136**, *cis-trans*-Isomerengemisch 1:1), in Lösung (CHCl_3)

Wie aus Abb. **93** ersichtlich ist, zeigt das UV/Vis-Spektrum der bichromophoren Verbindung (**136**) die übliche Bandenstruktur eines Perylenbisimidis mit drei Hauptbanden. Das dazugehörige Fluoreszenzspektrum ist nahezu spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum, der Stokes-Shift beträgt 8 nm.

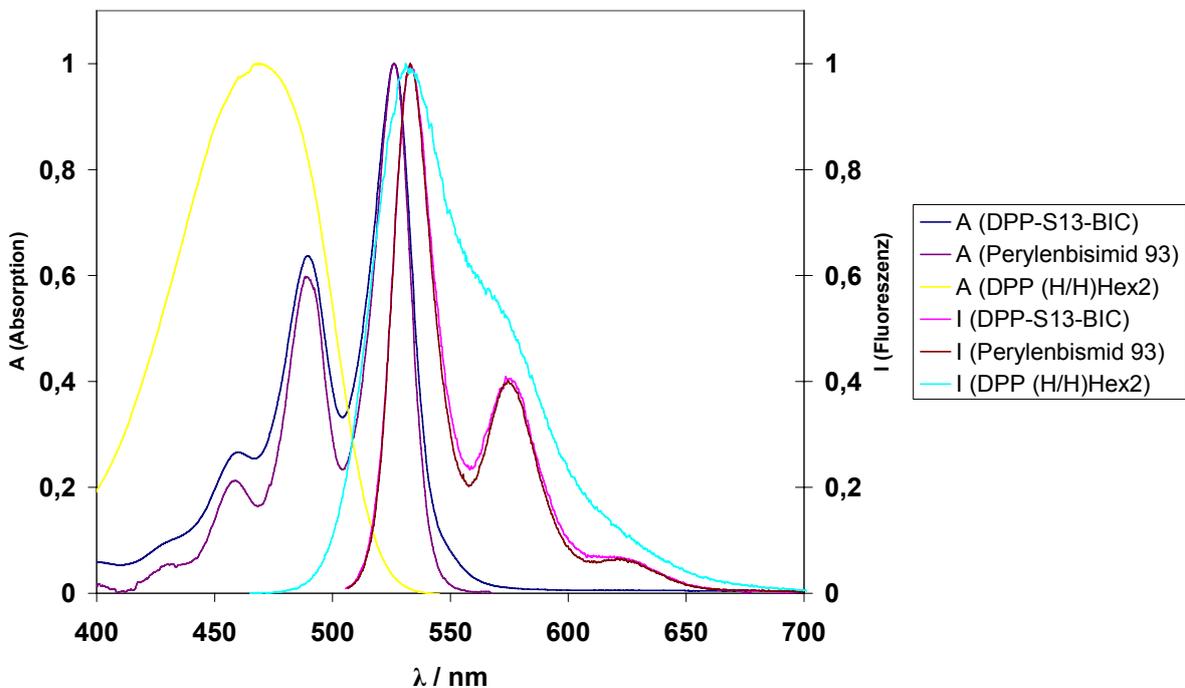


Abb.94 UV/Vis-Absorptions -und Fluoreszenzspektren des DPP-S13-Bichromophors (**136**), des DPP-Farbstoffs DPP (H/H)Hex2 (**103**) und des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimidis (**93**), in Lösung (CHCl_3)

Um das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten des DPP-S13-Bichromophors (**136**) im Vergleich zu seinen Bausteinen Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) sowie 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**) beurteilen zu können, sind in folgender Abb. **94** die dazugehörigen UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser Verbindungen dargestellt:

Zusätzlich wurden, wie in Tabelle **10** ersichtlich ist, die Fluoreszenzlebensdauern (τ -Zeiten) von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**103**), Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) sowie des DPP-S13-Bichromophors (**136**) gemessen (Lösungsmittel Chloroform). Zum Vergleich wurde die Meßreihe um die in dieser Arbeit ebenso dargestellten neuartigen DPP-Farbstoffe (**104**), (**105**) und (**106**) sowie der bichromophoren Verbindung DPP BIC (**131**) erweitert.

Die Fluoreszenzlebensdauer τ ist ein sehr sensitiver Parameter um molekulare Systeme in ihren grundlegenden dynamischen Eigenschaften zu beschreiben. Nach Photoanregung relaxieren die angeregten Systeme durch Umwandlung von elektronischer Energie in Licht, Wärme oder photochemische Energie. Dabei werden Anteile und Raten der jeweiligen Umwandlung durch die direkte Wechselwirkung der molekularen Bausteine untereinander bestimmt. Da die Fluoreszenzlebensdauer τ ein Maß für diese Raten und deren Veränderungen gibt, kann sie Aussagen über den aktuellen Zustand eines Systems liefern.

DPP-Farbstoff	λ Anregung	λ Emission	τ -Zeit
DPP (H/H)Hex2 (103)	460 nm	530 nm	6.91 ns
DPP (H/H)Hex2 (103)	480 nm	530 nm	6.96 ns
Perylenkomponente (93)	480 nm	530 nm	4.14 ns
DPP-S13-BIC (136)	460 nm	530 nm	4.18 ns
DPP-S13-BIC (136)	480 nm	530 nm	4.16 ns
DPP-S13-BIC (136)	490 nm	530 nm	4.02 ns
DPP-S13-BIC (136)	525 nm	530 nm	4.26 ns
DPP-S13-BIC (136)	460 nm	575 nm	4.17 ns
DPP-S13-BIC (136)	490 nm	575 nm	4.20 ns
DPP-S13-BIC (136)	525 nm	575 nm	4.26 ns
DPP (H/Br)Hex2 (104)	460 nm	530 nm	6.71 ns
DPP (H/I)Hex2 (105)	460 nm	530 nm	6.58 ns
DPP BIC (131)	480 nm	530 nm	2.09 ns

Tabelle 10: Fluoreszenzlebensdauern (τ -Zeiten) der DPP-Farbstoffe (**103**), (**104**) und (**105**), des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimids (**93**) sowie der bichromophoren Verbindungen DPP-S13-BIC (**136**) und DPP BIC (**131**). Die optimale Konzentration der Probelösungen (CHCl_3) beträgt 10^{-6} Mol/L.

Auf den ersten Blick fällt auf, daß sich das UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des DPP-S13-Bichromophors (**136**) gegenüber seinem Baustein Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) nicht grundlegend verändert. Ist, wie eingangs formuliert, für das Eintreten des Förster-

Resonanz-Energie-Transfer (FRET) die Überlappung des Fluoreszenzemissionspektrums des Donors (DPP-Chromophor) mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors (Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid) als wichtiges Kriterium vorausgesetzt, so ist aus Abb. **94** ersichtlich, daß keine optimale Überlappung zwischen den entsprechenden Banden stattfindet, sieht man einmal von der Überlappung der Absorptions-Hauptbande von (**93**) mit der ansteigenden Kurve im Fluoreszenzspektrum von DPP (H/H)Hex2 (**103**) ab.

Durch die *N*-Hexylierung des DPP-Grundgerüsts wird das Emissionsmaximum des FRET-Donors derart bathochrom verschoben, daß sich hierdurch die Überlappung mit dem Absorptionsmaximum des FRET-Akzeptors als ungünstig erweist.

Einen wichtigen Aufschluß bringen zudem die obigen Meßergebnisse der Fluoreszenzlebensdauern. Betrachtet man den Wert für die Bausteine des Bichromophors (**136**), so fällt auf daß der DPP-Farbstoff (**103**) mit $\tau = 6.91$ ns eine weitaus höhere Fluoreszenzlebensdauer aufweist als das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) mit $\tau = 4.14$ ns. Diese Meßwerte stehen für sich genommen zwar im Einklang mit den Werten aus der Literatur ^[2,124], doch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Bichromophor DPP-S13-BIC (**136**) mit $\tau = 4.18$ ns eine Fluoreszenzlebensdauer aufweist, die sich nur unwesentlich vom Wert des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimids (**93**) unterscheidet, muß geschlossen werden, daß die damit verbundenen Energie- und Elektronenübertragungsvorgänge einen Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) zulassen, wenn die einzelnen Chromophore orthogonal zueinander stehen, und die Fluoreszenzquantenausbeute des Bichromophors bei ungefähr 100 % liegt ^[124a].

Dies ist hier der Fall: Die durch Anregung bei allen zwei Absorptionsbanden des Bichromophors (**136**) gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten betragen ungefähr 100% ($\lambda_{exc} = 520, 489$ nm), mit Ausnahme der Anregung bei $\lambda_{exc} = 459$ nm. Hier mißt man eine Fluoreszenzquantenausbeute von 63 %. Offenbar ist dies dadurch bedingt, das in diesem Wellenlängenbereich der *N*-alkylierte DPP-Grundchromophor von (**103**) absorbiert.

Der DPP-Grundchromophor im Bichromophor (**136**) dient als ein Anregungsreservoir. Neben der ungünstigen Überlappung der Absorptions- und Emissionsmaxima (siehe oben) verbleibt das für einen Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) zu übertragende Exciton bedeutend länger beim Akzeptor, so daß man in diesem Zusammenhang bezüglich der Absorptions- und Emissionseigenschaften von DPP-S13-BIC (**136**) auch von verzögerter Fluoreszenz sprechen kann ^[125]. Wird nämlich das Exciton intramolekular auf den Perylen-Chromophor übertragen, wird es dort deutlich schneller emittiert als aus dem DPP-Grundchromophor, und kann somit auch auf das Anregungsreservoir zurückübertragen werden. Die absorbierten Lichtquanten stauen sich demnach also vermehrt im Chromophor des 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]-pyrrols an, und übertragen die Excitonen in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auf den Perylen-Chromophor, der sodann Fluoreszenz emittiert. Die spektrale Verteilung als auch die Lebensdauer der Fluoreszenz von DPP-S13-BIC (**136**) richtet sich dadurch am Verhalten des Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**93**) aus.

Betrachtet man die Fluoreszenzlebensdauer von DPP BIC (**131**) in Tabelle **10**, so fällt auf, daß diese mit $\tau = 2.09$ ns (gemessen für beide Fluoreszenzbanden) einen relativ

niedrigen Wert einnimmt. Dies mag damit begründet werden, daß hier eine bereits beschriebene Excitonenwechselwirkung (Davydov-Aufspaltung, siehe bitte oben) zwischen den beiden identischen DPP-Einheiten stattfindet. Hierdurch verbleiben die absorbierten Lichtquanten nicht lange im angeregten Zustand, die Lebensdauer der Fluoreszenz verkleinert sich entsprechend. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt, wie oben bereits erwähnt, 59 %.

Durch Vergleich der Fluoreszenzlebensdauern der halogenierten DPP-Farbstoffe DPP (H/Br)Hex2 (**104**) und DPP(H/I)Hex2 (**105**) ($\tau = 6.71$ ns und 6.58 ns) mit dem τ -Wert von dihexyliertem „Ferrari-Rot“ (**103**) ($\tau = 6.91$ ns) fällt auf, daß die Fluoreszenzlebensdauern mit zunehmender Schwere des in *para*-Position des Phenylrestes gebundenen Atoms abnehmen. Dieser sog. Schweratomeffekt resultiert aus einer in gleicher Reihung zunehmenden Intersystem-Crossing-Rate (ISC-Rate), die zur Bildung von Triplett-Systemen führt ^[126].

3.6.4 Résumé

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit Hilfe Palladium-katalysierter C-C-Kupplungsreaktionen zum einen der homogene Bichromophor 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N,N,N*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (DPP- Bichromophor **131**) in 49 proz. Ausbeute und zum anderen der heterogene Bichromophor 4'-(2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-yl)-propen-2-yl-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (DPP-S13-Bichromophor, **136**, *cis-trans*-Isomeren-gemisch im Verhältnis 1:1) mit weniger als 3 % Ausbeute zugänglich sind.

Der DPP- Bichromophor (**131**) weist durch sein Emissionsverhalten eine Excitonenwechselwirkung (Davydov-Aufspaltung) auf.

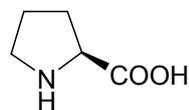
Der DPP-S13-Bichromophor (**136**), der der eingangs geforderten Struktur von Zielverbindung (**12**) weitestgehend nahekommt, läßt aufgrund seines Absorptions- und Emissionsverhaltens einen Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) zu. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt ungefähr 100 %.

Vielmehr fluoresziert Verbindung (**136**) verzögert, was mit den Meßergebnissen der Fluoreszenzlebensdauern der dargestellten Farbstoffe erklärt werden kann. Der DPP-Grundchromophor dient hierbei als Anregungsreservoir, die spektrale Verteilung als auch die Lebensdauer der Fluoreszenz von DPP-S13-BIC (**136**) richtet sich dadurch am Verhalten der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide aus.

3.7 Diarylprolinol-Ether-katalysierte C-N-Kupplungsreaktionen

Die Organokatalyse hat sich seit der Wiederentdeckung der Prolin-katalysierten Aldol-Reaktion in den letzten Jahren sehr stark weiterentwickelt. Unter Organokatalyse versteht man dabei in der Organischen Chemie die Katalyse von Reaktionen mit Hilfe von organischen Molekülen. Ein Metall ist entweder nicht vorhanden oder nimmt nicht aktiv am Katalysezyklus teil. Obwohl die Organokatalyse keine neue Methode ist, begründete die Entwicklung asymmetrischer organokatalytischer Verfahren seit den 1990er Jahren durch D.W.C MacMillan^[127] oder K.A. Jørgensen^[128] ein großes Interesse auf diesem Gebiet.

Als Katalysatoren kommen hauptsächlich chirale sekundäre Amine oder Naturstoffe zum Einsatz, die sich häufig von der Aminosäure L-Prolin ableiten:



137

Abb.95 Aminosäure L-Prolin (137)

Das Prinzip der meisten organokatalytischen Verfahren besteht darin, daß der Katalysator zuerst mit einem Reaktionspartner unter Ausbildung einer (reversiblen) kovalenten Bindung reagiert. In der Prolin-katalysierten Aldol-Reaktion kondensiert Prolin (137) zuerst an das eingesetzte Keton. Das entstandene Iminiumion (138) tautomerisiert sodann zum Enamin (139), welches im nächsten Schritt nucleophil am eingesetzten Aldehyd angreift. Durch anschließende Hydrolyse wird das Produkt freigesetzt und Prolin zurückgebildet. In der Reaktion wird die chirale Information durch das chirale L-Prolin (137) übertragen^[129,130].

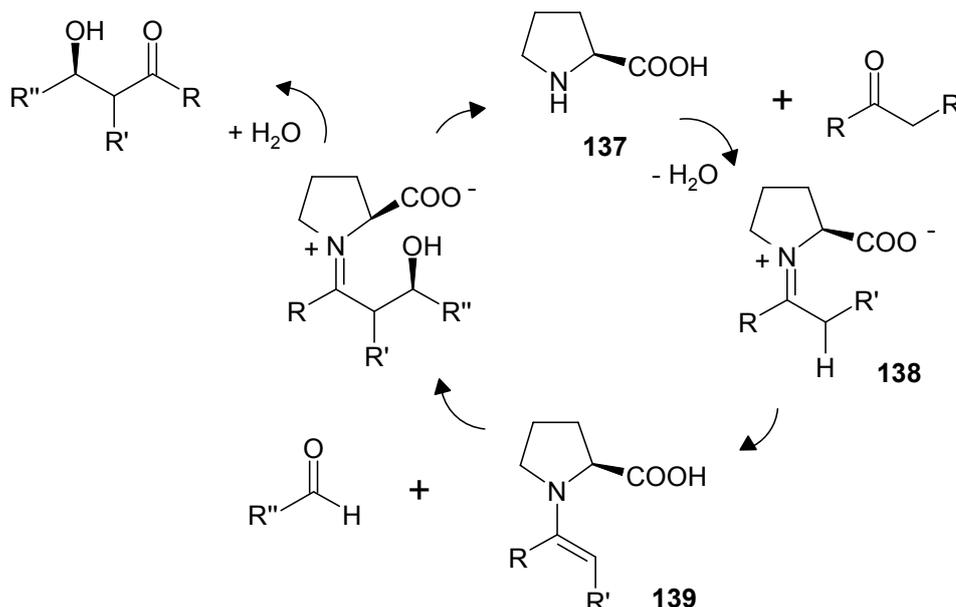


Abb.96 Prolin-katalysierten Aldol-Reaktion

Chirale sekundäre Amine erweisen sich ebenso als sehr wirksame Katalysatoren für enantioselektive β -Additionen an einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung. In diesem Fall aktiviert der eingesetzte Katalysator das Substrat durch Bildung eines Iminiumions, das in einen Katalysezyklus, ähnlich zu obigem Mechanismus in Abb. **96**, eintritt und damit den nucleophilen Angriff auf das β -Kohlenstoffatom erleichtert. Die vollständige Aufklärung der entsprechenden Reaktionsmechanismen ist weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung ^[131].

Die Produkte, die aus der Addition von *N*-Heterocyclen an α,β -ungesättigte Aldehyde resultieren (Knüpfung einer C-N-Bindung), zeigen zum einen wichtige biologische Funktionen auf, zum anderen können sie sich aber auch als interessante Verbindungen für die Farbstoffchemie erweisen ^[132].

K.A. Jørgensen et al. ^[131] berichten in diesem Zusammenhang von einer erfolgreichen enantioselektiven Addition eines *N*-Heterocyclus (1,2,4-Triazol, **140**) an einen α,β -ungesättigten Aldehyd (z.B. 2-Pentenal, **141**) mittels eines Katalysators auf Basis eines chiralen Diarylprolinol-Ethers (**142**). Die Additionsprodukte erhält man demnach in guten Ausbeuten bei einem Enantiomerenüberschuß (ee) von über 90 %. Die Umsetzung erfolgt durch zweistündiges Rühren in Toluol bei Raumtemperatur unter Zugabe von Benzoesäure (Protonenquelle). K.A. Jørgensen benutzt hierbei als Katalysator 2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilyloxymethyl]-pyrrolidin (**142**), den er in seiner Arbeitsgruppe entwickelt hat ^[133].

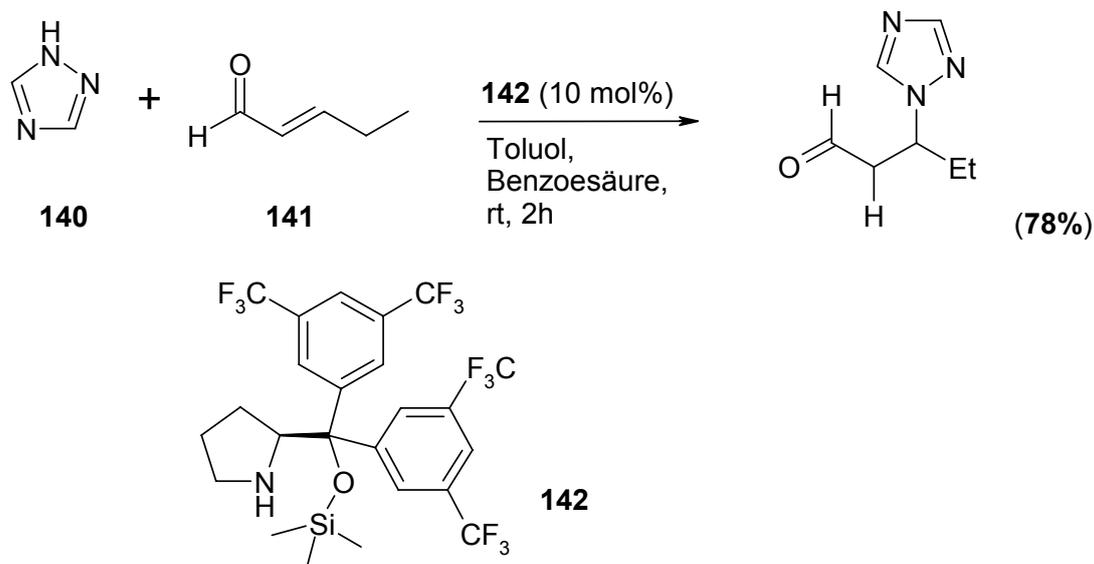


Abb.97 Enantioselektive Addition eines *N*-Heterocyclus (**140**) an einen α,β -ungesättigten Aldehyd (2-Pentenal, **141**) mittels eines Katalysators auf Basis eines chiralen Diarylprolinol-Ethers (**142**) nach K.A. Jørgensen

In Anlehnung an die von K.A. Jørgensen et al. entwickelte Reaktion soll in dieser Arbeit im Folgenden die Möglichkeit ausgelotet werden ein 1,4-Diketo-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol als *N*-Heterocyclus enantioselektiv an 2-Pentenal (**141**) mit Hilfe von 2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilyloxymethyl]-pyrrolidin (**142**) zu addieren. Das mögliche Addukt (**143**) erweist sich für die Farbstoffchemie als interessant, weist es doch ein chirales C-Atom auf, und bietet sich daher als neuartiges Material an, das einen circulardichroistischen (CD-) Effekt hervorrufen kann.

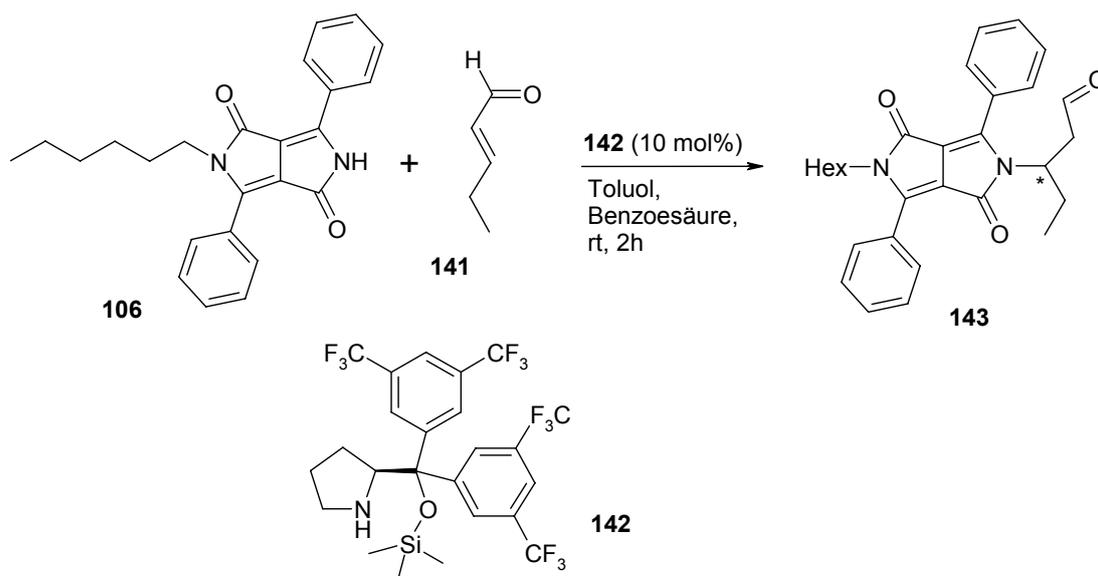


Abb.98 Enantioselektiven Addition von DPP-Farbstoff (**106**) an 2-Pentenal (**141**) mit Hilfe des Diarylprolinol-Ether-Katalysators (**142**) nach K.A. Jørgensen

Als löslicher DPP-Farbstoff wird 2-N-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**106**) eingesetzt. Desweiteren soll versucht werden als alternativen Vertreter der Farbstoffchemie *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) in ein chirales Addukt umzuwandeln.

Aus diesem Grund werden parallel zwei Versuchsreihen durchgeführt, um zu untersuchen, ob sich die Farbstoffe (**32** und **106**) bei analoger Reaktionsführung zu der nach K.A. Jørgensen entwickelten Reaktion jeweils mit Hilfe des Diarylprolinol-Ether-Katalysators (**142**), *L*-Prolinol (**144**), Pyrrolidin (**145**) oder *L*-Prolin (**137**) an 2-Pentenal (**141**) addieren lassen (siehe bitte 3.7.2, Tabelle 11).

Zu Beginn muß allerdings der Katalysator 2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)-trimethylsilanyloxymethyl]-pyrrolidin (**142**) eigens in einer vierstufigen Synthese nach K.A. Jørgensen et al. ^[133] dargestellt werden:

3.7.1 Darstellung von 2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilanyloxymethyl]-pyrrolidin (**142**)

In der vierstufigen Synthese von (**142**) dient *L*-Prolin (**137**) als Element des chiralen Pools als zentrale Ausgangssubstanz. Durch Umsetzung mit Chlorameisensäureethylester (**146**) wird *L*-Prolin in Methanol unter Zugabe von Kaliumcarbonat in den (*S*)-Pyrrolidin-1,2-dicarbonsäure-1-ethyl-2-methylester (**147**) umgewandelt, den man als weingelbes Öl in 98 proz. Ausbeute erhält.

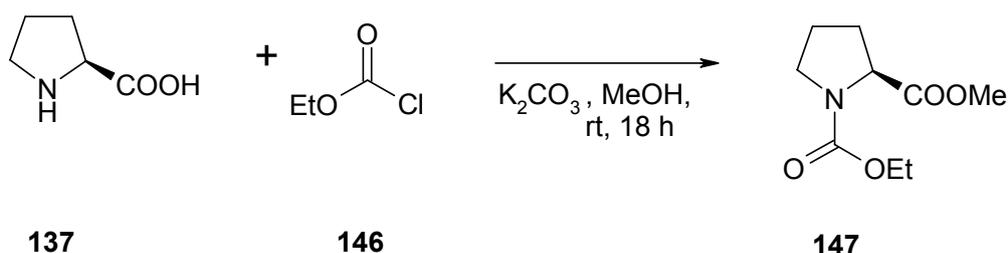


Abb.99 Darstellung von (*S*)-Pyrrolidin-1,2-dicarbonsäure-1-ethyl-2-methylester (**147**)

Der (*S*)-Pyrrolidin-1,2-dicarbonsäure-1-ethyl-2-methylester (**147**) wird anschließend in einer Grignard-Reaktion mit 2,5-Bis(trifluoromethyl)brombenzol (**148**) umgesetzt. Als Rohprodukt erhält man ein dunkelbraunes Öl, welches säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt wird. Das 2-(*S*)-2-[Bis(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)hydroxymethyl]pyrrolidin (**149**) wird aus dem Eluat der zweiten Fraktion nach Entfernung des Laufmittels als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 45 % analysenrein gewonnen.

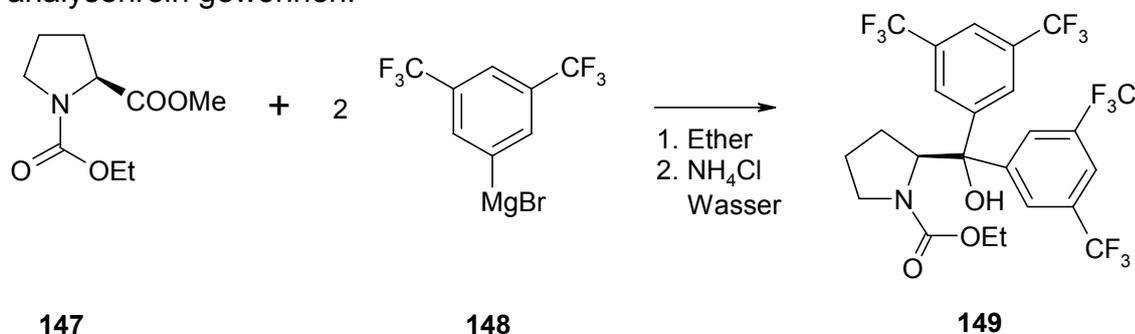


Abb.100 Darstellung von 2-(*S*)-2-[Bis(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)hydroxymethyl]pyrrolidin (**149**) mittels Grignard-Reaktion

Entgegen der Angaben von K.A. Jørgensen et al. gelang die Durchführung der Grignard-Reaktion mit Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel trotz mehrmaliger Durchführung nicht, so daß wie üblich Diethylether als Lösungsmittel verwendet wurde.

Damit die *L*-Prolin-Substruktur in (**142**) als freies sekundäres *NH*-Amin vorliegt, wird im nächsten Schritt die Carbonestergruppe basenkatalytisch abgespalten. Hierzu wird das Diarylcarbinol (**149**) in Methanol mit Kaliumhydroxid 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man ein festes, dunkelbraunes Rohprodukt, das säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt wird. Das 2-(*S*)-Bis-(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)pyrrolidin-2-yl-methanol (**150**) wird aus dem Eluat der zweiten Fraktion als schwach bernsteinfarbener Feststoff analysenrein in 30-proz. Ausbeute gewonnen.

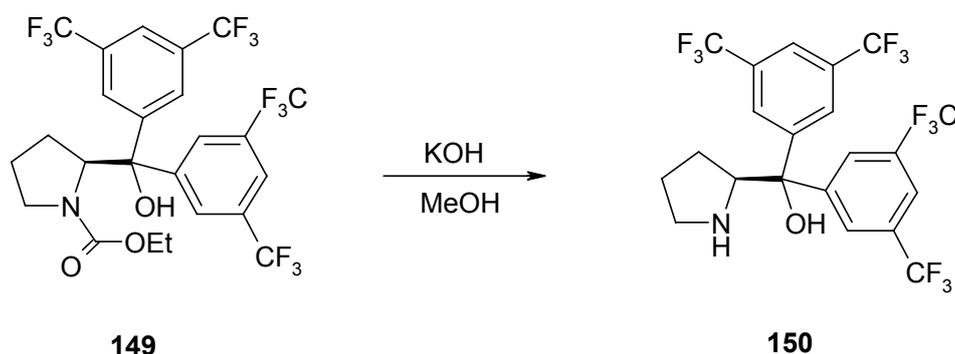


Abb.101 Darstellung von 2-(*S*)-Bis-(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)pyrrolidin-2-yl methanol (**150**)

Im letzten Schritt wird schließlich das Diarylcarbinol (**150**) mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (TMSOTf, **151**) unter Zugabe von Triethylamin in Dichlormethan bei 0 °C verethert, wobei der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch kontrolliert wird.

Nach Beendigung der Reaktion erhält man ein gelb-öliges Rohprodukt, das säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt wird. Man erhält das 2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilyloxymethyl]pyrrolidin (**142**) als ein gelbstichiges Öl, das nach einigen Tagen zu einem farblosen Feststoff auskristallisiert und unter Argon aufbewahrt wird. Die Ausbeute des analysenreinen Produktes beträgt 42 %.

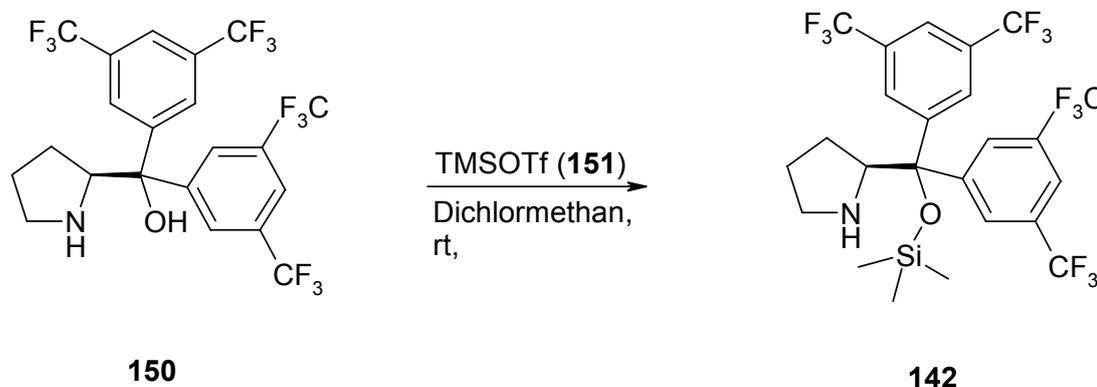


Abb.102 Darstellung von (**142**) mittels Veretherung von (**150**) mit TMSOTf (**151**)

3.7.2 Versuch der enantioselektiven Addition von *N*-heterocyclischen Farbstoffen (**32** und **106**) an *trans*-2-Pentalen (**141**) - katalysiert mit Hilfe des Diarylprolinol-Ethers (**142**) bzw. seinen Derivaten

Nachdem der Katalysator 2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilanyloxymethyl]pyrrolidin (**142**) erfolgreich synthetisiert worden ist, kann mit den folgenden zwei Versuchsreihen (1 und 2) fortgefahren werden:

Der einzusetzende Katalysator, *trans*-2-Pentalen (**141**), Benzoesäure und der zu addierende *N*-Heterocyclus bzw. Farbstoff (**32** oder **106**) werden in Dichlormethan 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die vorliegende Reaktionslösung wird sowohl während als auch nach dem Versuch dünnenschichtchromatographisch kontrolliert, und bei Nachweis einer Umsetzung zusätzlich massenspektrometrisch analysiert.

Versuch	Farbstoff	Prolin-Katalysator	Umsetzung
1A	Perylenbisimid (32)	Diarylprolinol-Ether (142)	nein
1B	Perylenbisimid (32)	<i>L</i> -Prolinol (144)	nein
1C	Perylenbisimid (32)	Pyrrolidin (145)	nein
1D	Perylenbisimid (32)	<i>L</i> -Prolin (137)	nein
2A	DPP (H/H)Hex1 (106)	Diarylprolinol-Ether (142)	ja
2B	DPP (H/H)Hex1 (106)	<i>L</i> -Prolinol (144)	nein
2C	DPP (H/H)Hex1 (106)	Pyrrolidin (145)	nein
2D	DPP (H/H)Hex1 (106)	<i>L</i> -Prolin (137)	nein

Tabelle 11: Versuchsreihen (1 und 2) mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) und 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**)

Als Lösungsmittel wird Dichlormethan verwendet, da beide Farbstoffe (**32** und **106**) in diesem Solvens besser löslich sind als in Toluol. Alternativ werden bei diesem Reaktionstyp zusätzlich zum Diarylprolinol-Ether-Katalysator (**142**) auch noch dessen Derivate *L*-Prolinol (**144**), Pyrrolidin (**145**) oder *L*-Prolin (**137**) auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht (siehe Tabelle **11** sowie Abb. **103**).

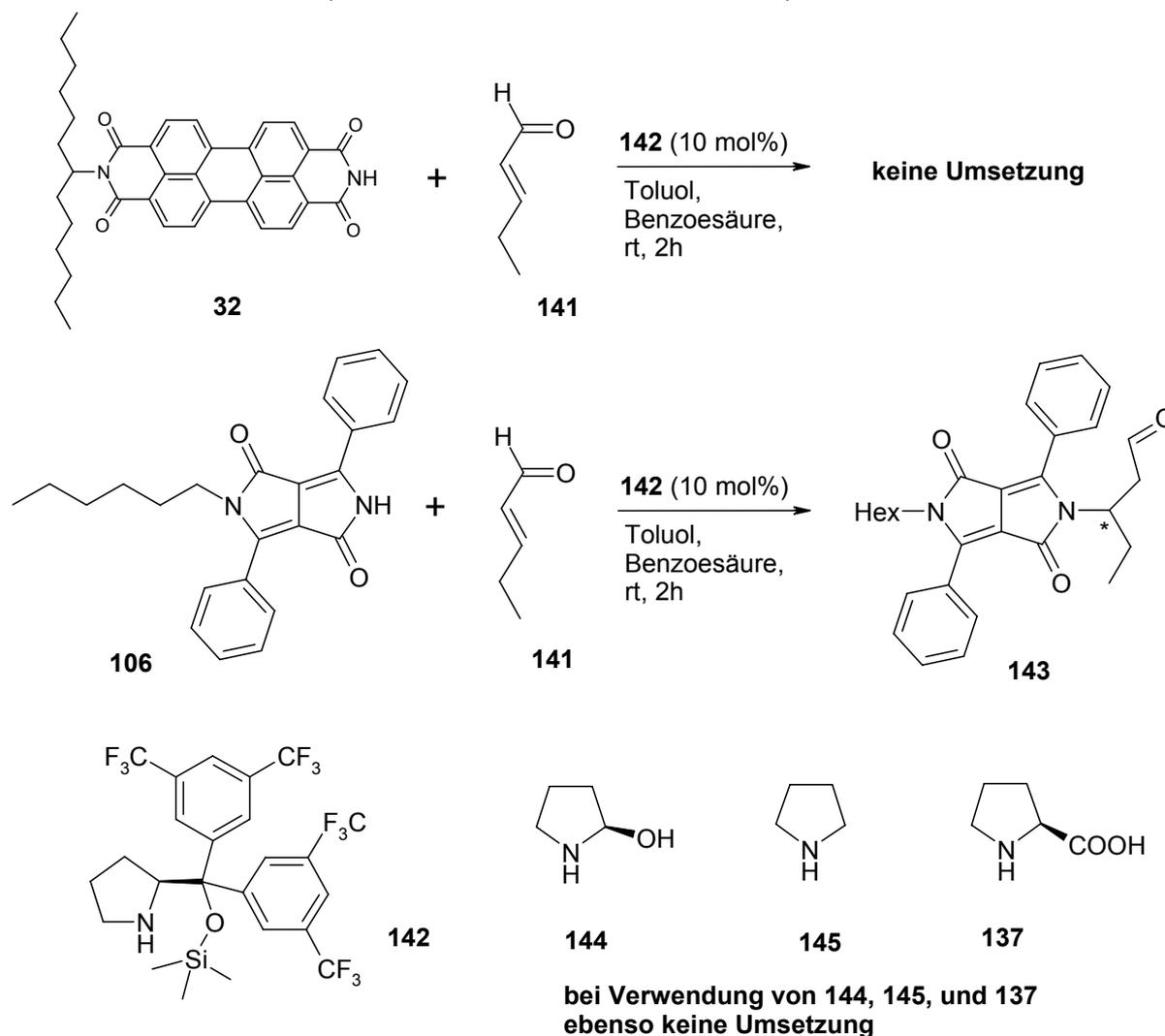


Abb.103 Versuch der enantioselektiven Addition der Farbstoffe (**32**) und (**106**) an *trans*-2-Pentenal (**141**) - katalysiert mit Hilfe des Diarylprolinol-Ethers (**142**) bzw. seinen Derivaten (**137**, **144** und **145**)

Die Versuchsvarianten 1A bis -D sowie 2B bis -D werden zunächst jeweils 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich entsprechend der dünnschichtchromatographischen Kontrolle keine Umsetzung beobachten läßt, wird der jeweilige Ansatz weitere 24 Stunden gerührt. Es läßt sich in keinem Fall eine Umsetzung beobachten. Die Reaktionslösung von Versuchsvariante 2B (Verwendung von *L*-Prolinol) wird zusätzlich mittels Massenspektrometrie auf eine mögliche Umsetzung untersucht, allerdings ebenso ohne Befund.

Bei Versuchsvariante 2A (unter Verwendung des Diarylprolinol-Ethers **142**) wird bereits nach einer Stunde im Dünnschichtchromatogramm eine Umsetzung des

N-monoalkylierten 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrols beobachtet. Es wird noch weitere 60 Minuten weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das rote Rohprodukt säulenchromato-graphisch mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Isopropanol (9:1) gereinigt, wobei die Glassäule, sowie der Auffangkolben zum Ausschluß von Licht vorsichtshalber mit Alufolie umwickelt werden. Das Eluat enthält nach dem Befund der Massenspektrometrie das gewünschte Addukt aus DPP-Farbstoff (**106**) und *trans*-2-Pentalen (**141**). Man erhält das 2-*N*-(1-Ethyl-3-propanal-1')-5-*N*-hexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**143**), als blaßroten Feststoff, allerdings in sehr niedriger Ausbeute, die aufgrund der geringen Menge an isolierbarer Substanz nicht bestimmt werden kann.

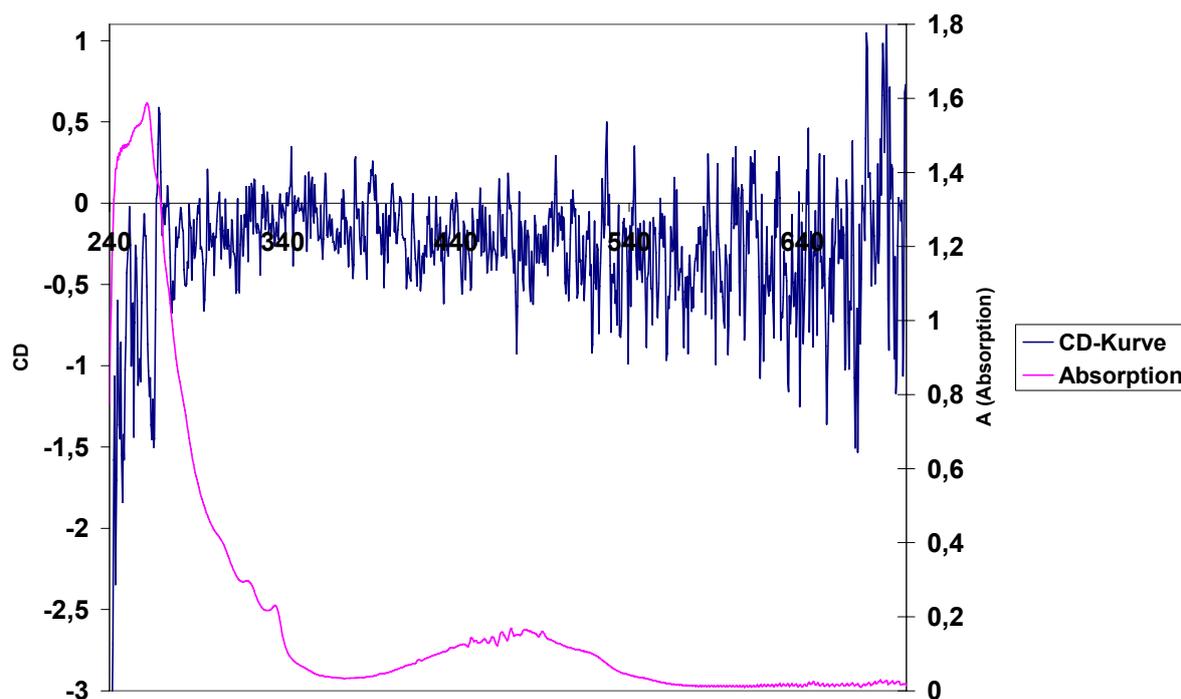


Abb.104 UV/Vis-Absorptions- und CD-Kurve von 2-*N*-(1-Ethyl-3-propanal-1')-5-*N*-hexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**143**), in Lösung (Dichlormethan/Isopropanol 9:1)

Mit Hilfe der chiroptischen Spektroskopie wird unmittelbar nach dem Säulendurchgang aus dem Eluat auf einen möglichen circulardichroistischen (CD-) Effekt geprüft, der sich, wie aus Abb. **104** ersichtlich ist, jedoch nicht nachweisen läßt.

Eine Wiederholung von Versuchsvariante 2A liefert die gleichen analytischen Daten des gewünschten Addukts (**143**), führt allerdings nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute. Die isolierte Substanz ist an der Luft und unter Licht nicht langzeitstabil und zerfällt nach wenigen Stunden. Das Zerfallsprodukt ergibt massenspektrometrische Daten, die nicht näher zugeordnet werden können.

3.7.3 Résumé

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**) in einer Diarylprolinol-Ether (**142**) - katalysierten β -Addition mit einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung (2-Pentalen, **141**) zum entsprechenden Addukt (**143**) umsetzen läßt. Ein möglicher circulardichroistischer (CD-) Effekt dieser chiralen Verbindung läßt sich jedoch nicht nachweisen.

3.8 4-*N,N*-Dimethylaminophenyl-substituierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole

Der DPP-Farbstoff 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**70**) ist aufgrund seines Absorptions- und Emissionsverhaltens eine interessante Verbindung. So absorbiert dieses Pigment bei $\lambda_{max} = 554$ nm und emittiert Fluoreszenzlicht bei $\lambda_{max} = 603$ nm (siehe Abb. **13**, Abschnitt 3.1), seine Absorptions- und Emissionsmaxima sind also deutlich bathochrom verschoben im Vergleich zu „Ferrari-Rot“ (**2**). Auch ist der Absorptionskoeffizient mit $\varepsilon = 81500$ [M⁻¹cm⁻¹] deutlich über den üblichen Werten der 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole [9].

Allerdings ist Verbindung (**70**) synthetisch schwer zugänglich. Es kann nach dem eingangs erwähnten (industriellen) Syntheseverfahren, das die Darstellung symmetrisch substituierter DPP-Farbstoffe durch basenkatalysierte Kondensation von entsprechend aromatisch substituierten Benzonitrilen mit Bernsteinsäurediestern ermöglicht, nur mit einer Ausbeute von unter 5 % synthetisiert werden [9,14].

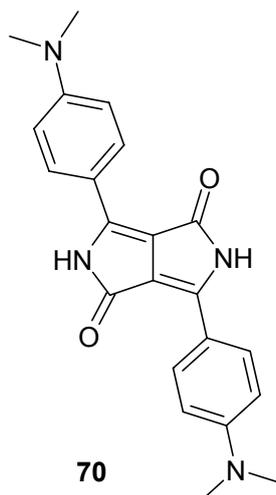


Abb.105 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**70**)

Aus diesem Grund sollen in den folgenden Abschnitten alternative Darstellungsversuche unternommen werden, die es ermöglichen sollen, den 4-*N,N*-Dimethylaminophenyl-substituierten DPP-Farbstoff (**70**) in höherer Ausbeute zu erhalten.

3.8.1 Versuch der Kupfer(I)iodid-katalysierten Umsetzung von 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4'-bromphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**100**) mit methanolischer Dimethylamin-Lösung

Nach S.L. Buchwald et al. [44] können unter milden Bedingungen Kupfer(I)iodid-katalysierte Aminierungsreaktionen mit Phenyliodiden- sowie Bromiden mittels methanolischer Dimethylamin-Lösung in zufriedenstellenden Ausbeuten durchgeführt werden. Als aktivierender Ligand dient dabei Ethandiol in Isopropanol als verwendetes Lösungsmittel. Das Verfahren erweist sich als unempfindlich gegenüber Spuren von Luftfeuchtigkeit und kann sich demnach dazu eignen, den DPP-Farbstoff (**70**) auf neuem Wege darzustellen.

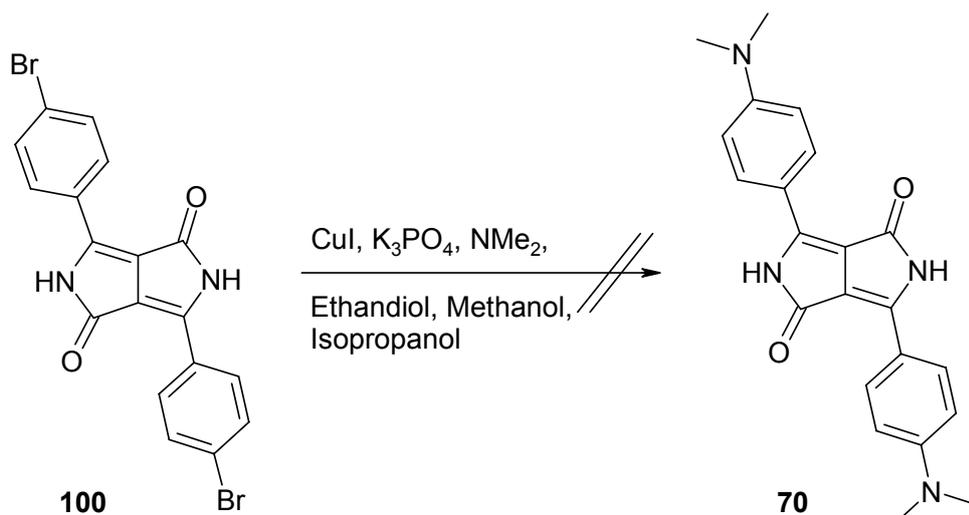


Abb.106 Versuch der CuI-katalysierten Aminierungsreaktion mit DPP-Farbstoff (**100**) nach S.L. Buchwald et al. ^[44]

Analog zu S.L. Buchwald et al. ^[44] wird deshalb 1,4-Dihydro-3,6-di-(4'-bromphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**100**), Kupfer(I)iodid, Kaliumphosphat, Ethandiol sowie Isopropanol und methanolische Dimethylamin-Lösung im Verhältnis 2:1, in einem Bombenrohr (engl. *sealed tube*) zusammengegeben und unter Verschluss 24 Stunden unter Rühren bei 90°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion erhält man eine dunkelrote Festsubstanz, in der sich massenspektrometrisch nur das Ausgangsmaterial nachweisen läßt. Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung (**70**) kann somit nicht beobachtet werden.

3.8.2 Versuch der Darstellung von Tetrahydro-2,3,5,6-tetrakis-(4'-N,N-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrolo-1,4-dion

Nach K.D. Watson und J.M. Sprake ^[134] lassen sich in analoger Weise zur klassischen Stobbe-Reaktion Aldehyde oder ihre korrespondierenden Schiff-Basen mit Bernsteinsäurediestern zu Oktahydropyrrolopyrrolen umsetzen. A. Iqbal et al. ^[13] griffen diesen Reaktionstyp bei der Entwicklung des Darstellungsverfahrens für DPP-Pigmente auf, und erhielten dabei N-arylierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole in zufriedenstellenden Ausbeuten. In Anlehnung hieran, soll im Folgenden versucht werden, N-(4'-N,N-Dimethylaminobenzyliden)-4-amino-N,N-dimethylanilin (**152**) mit Bernsteinsäurediethylester zum Oktahydro-2,3,5,6-tetrakis(4'-N,N-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrolo-1,4-dion (**153**) umzusetzen, das sodann mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon (DDQ, **154**) zum Tetrahydro-2,3,5,6-tetrakis(4'-N,N-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrolo-1,4-dion (**155**) dehydriert werden soll (Abb. **107**).

Von den Verbindungen (**153**) und (**155**) werden interessante Absorptions- und Emissionseigenschaften erwartet. Eine erfolgreiche Darstellung von (**155**) in zufriedenstellender Ausbeute kann zudem auf diesem Wege den Zugang zu anderen neuartig Donor-substituierten Hochleistungsfarbstoffen eröffnen.

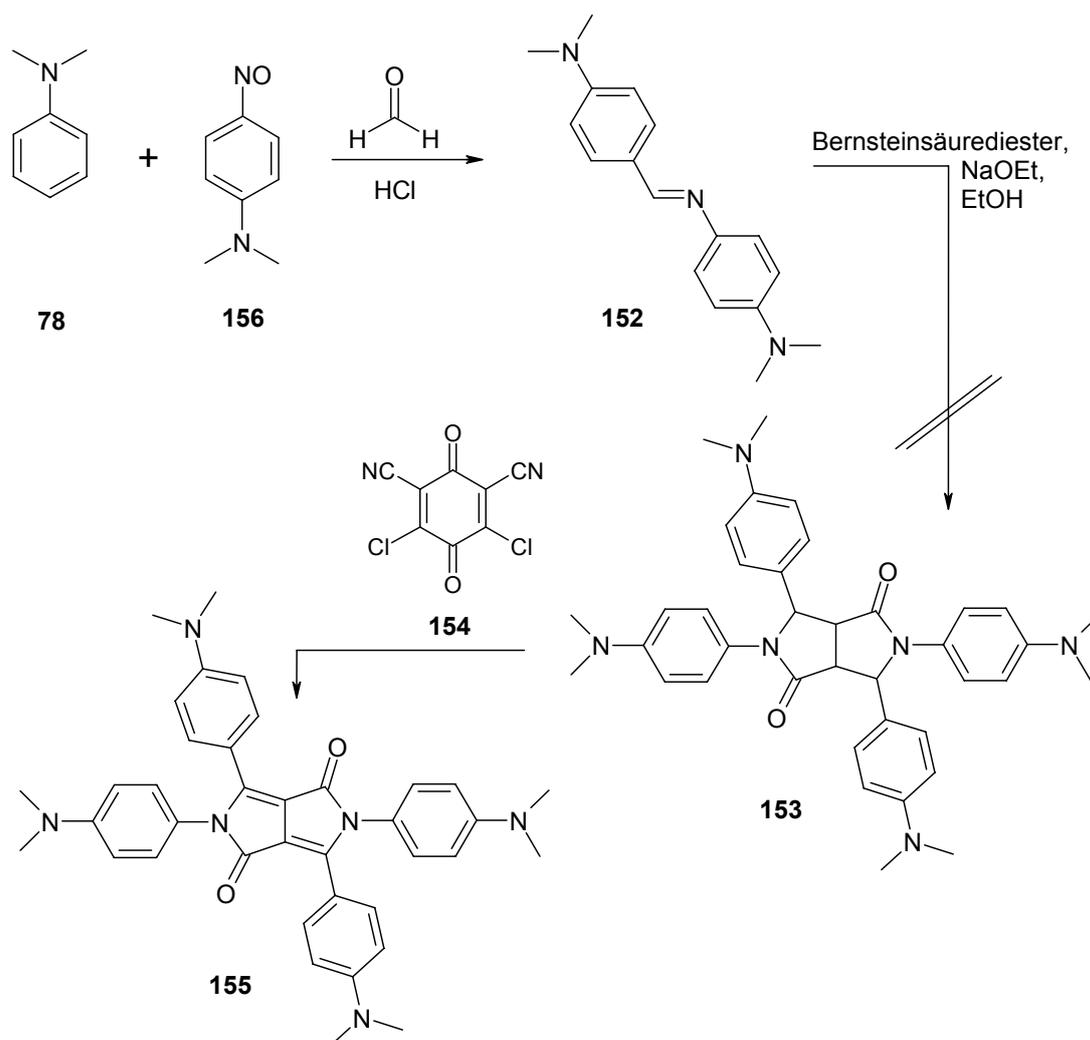


Abb.107 Versuch der Darstellung von Tetrahydro-2,3,5,6-tetrakis-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**155**)

Nach R. Gawinecki ^[135] erhält man *N*-(4'-*N,N*-(Dimethylamino)benzyliden)-4-amino-*N,N*-dimethylanilin (**152**) durch Umsetzung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**), Formaldehyd, rauchender Salzsäure und *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (**156**) unter viertelstündigem Rühren bei 100°C als gelbgrünen Feststoff, der aus *n*-Butanol umkristallisiert wird. Das senfgelbe Produkt geht dabei in 49 proz. Ausbeute hervor.

Sodann wird versucht das Imin (**152**) mit Bernsteinsäurediethylester basenkatalysiert (Natriumethanolat) in analoger Reaktionsführung zu Watson und Sprake ^[134] in Ethanol zur Reaktion zu bringen. Man erhält ein graugrünes Rohprodukt, das mit Hilfe der Massenspektrometrie hinsichtlich der gewünschten Zielverbindung (**153**) untersucht wird. Die sich ergebenden massenspektrometrische Daten können, ausgenommen von eingesetzten Bernsteinsäurediethylester, nicht näher zugeordnet werden. Eine Umsetzung zum gewünschten Produkt kann somit nicht beobachtet werden, eine alternative Synthese von Verbindung (**155**) bleibt daher auf dieser Route versagt.

3.8.3 Darstellung von 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**70**)

Nachdem in Abschnitt 3.4.1.5 die für die folgende Synthese wichtige Ausgangsverbindung 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)pyrrolin-2-on (**56**) erfolgreich dargestellt werden konnte, wird 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**70**) nach A. Iqbal^[15] bei entsprechender Reaktionsführung durch basenkatalysierte Kondensation von (**56**) mit 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**) in *tert*-Amylalkohol dargestellt. Nach Beendigung der Reaktion erhält man (**70**) als schwarzvioletten Farbstoff mit einer Ausbeute von 0.9 %.

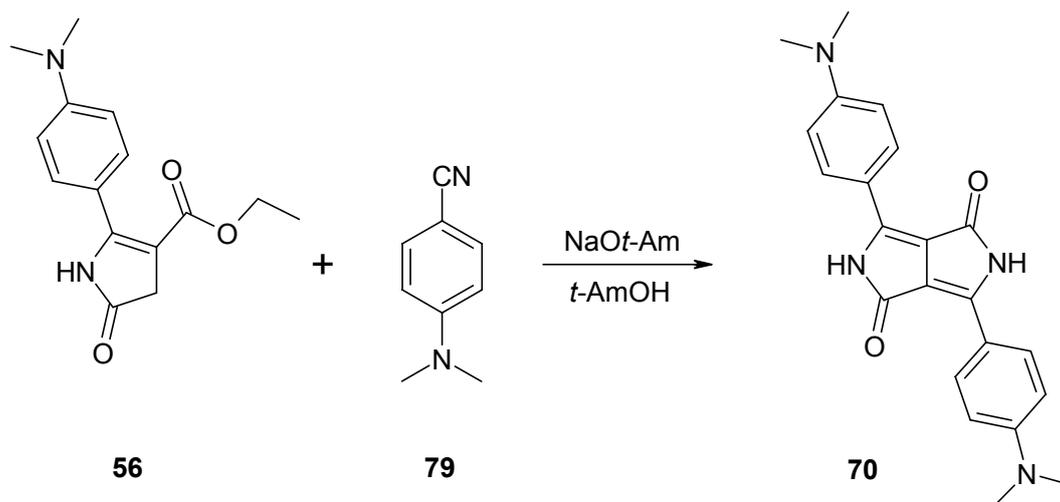


Abb.108 Darstellung von 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**70**)

Auch nach dem Darstellungsverfahren für unsymmetrisch substituierte DPP-Farbstoffe von A. Iqbal^[15] gelingt die Synthese von (**70**) nur mit sehr schlechter Ausbeute und unterscheidet sich damit nicht von der Darstellung des ebenso schwer zugänglichen 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dions (**101**), dessen Ausbeute gleichfalls unter 1 % liegt. Die Darstellung des 4-*N,N*-Dimethylaminophenyl-substituierten DPP-Farbstoffs (**70**) durch basenkatalysierte Kondensation von 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (**79**) mit Bernsteinsäurediester bleibt somit das ergiebigeres Verfahren^[14].

Interessant ist, daß verdünnte Lösungen von 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**70**) in Dimethylsulfoxid (DMSO) unter Aussetzung von Tageslicht ausbleichen. Die Lösung wird im Laufe der ersten 24 Stunden farblos.

3.9 Ozonisierung von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“)

Abschließend ist zu untersuchen, wie sich ein 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol (**2**) gegenüber Ozon (O_3) chemisch verhält und welche Spaltprodukte nach einer Ozonolyse zu erwarten sind. Diese Frage soll im Folgenden geklärt werden.

Dazu wird „Ferrari-Rot“ (**2**) in Dichlormethan unter Rühren aufgeschlämmt. Die vorliegende rote Dispersion wird sodann einer Ozonisierung unterworfen, indem ein Ozon-Gasstrom unter Rühren bei Raumtemperatur eingeleitet wird. Die Ozonisierung wird so lange durchgeführt, bis aus der roten Dispersion gänzlich eine goldgelbe Lösung hervorgeht. Nach Beendigung der Ozonisierung wird sodann Dimethylsulfid zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Man läßt innerhalb 90 Minuten auf Raumtemperatur erwärmen und wäscht die orangerote Reaktionslösung mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und lagert die vorliegende goldgelbe Produktlösung in einem Braunglaskolben. Die Lösung wird umgehend mittels Massenspektrometrie und UV/VIS-Spektroskopie hinsichtlich möglicher Entstehungsprodukte untersucht.

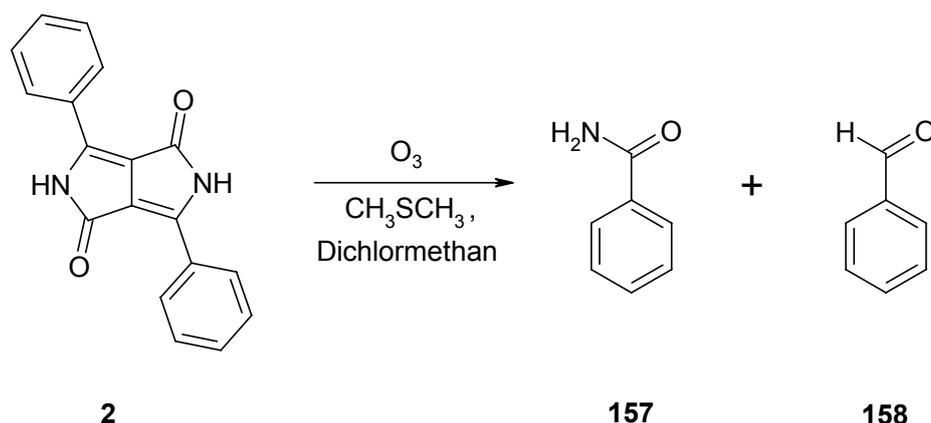


Abb.109 Ozonisierung von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“, **2**)

Der Ozonisierungsversuch wird zweimal durchgeführt. Die hierbei erhältlichen analytischen Daten sind - abgesehen von geringfügigen Abweichungen bei den UV/Vis-Spektren – gleich. Als hauptsächliche Reaktionsprodukte lassen sich mittels GC-MS eindeutig Benzamid (**157**) und Benzaldehyd (**158**) identifizieren, von denen aus der Reaktionslösung ebenso hochauflösende Massenspektren aufgenommen werden können. Ein Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung mit authentischen Referenzsubstanzen untermauert dieses Ergebnis.

Hieraus ist ersichtlich, daß sich die Arylreste im 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol (**2**) gegenüber einer Ozonisierung als stabil erweisen, wohingegen der DPP-Grundchromophor infolgedessen in die hauptsächlichen Spaltprodukte Benzamid (**157**) und Benzaldehyd (**158**) abgebaut wird.

4. Zusammenfassung

Die neuartigen DPP-Farbstoffe 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*tert*-butylphenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**98**), 1,4-Dihydro-3-(4'-*tert*-butylphenyl)-6-(4'-iodphenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**99**) und 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**102**) sind in gut bis zufriedenstellenden Ausbeuten darstellbar. Wider Erwarten sind alle drei Substanzen überraschenderweise in organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Chloroform oder DMSO sehr schwerlöslich, wobei letzteres Solvens für die Probenzubereitung bei UV/Vis - und Fluoreszenzmessungen herangezogen werden kann. Allen drei Verbindungen sind ihre intensiv rote Farbe und ihre starke Fluoreszenz in Lösung (DMSO) gemein.

Ebenso ist 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**101**) mit schlechter Ausbeute (< 1%) als neuartiger dunkelvioletter Farbstoff darstellbar und zeigt ein Absorptions- und Fluoreszenzverhalten, das im Einklang mit *para*-Dimethylamino-substituierten DPP-Farbstoffen liegt.

Eine signifikante Erhöhung der Löslichkeit in organischen Solventien kann hingegen erzielt werden, wenn die Rotpigmente „Ferrari-Rot“ (**2**), 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**96**) und 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**97**) *N*-hexyliert bzw. wie im Fall von (**96**) ebenso *N-tert*-butyloxycarbonyliert werden. Die resultierenden neuartigen Verbindungen (**103** bis **106**) fluoreszieren sowohl in Lösung als auch im Festkörper stark, weisen große Stokes-Shifts und Fluoreszenzquantenausbeuten von ungefähr 100 % auf. Es gelingt ferner von den *N*-mono sowie *N,N*-dihexylierten Verbindungen (**106** und **103**) Kristalle zu züchten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden können. Für den Einsatz als C(Aryl)-*N*-Kupplungskomponenten kommen die neu synthetisierten DPP-Farbstoffe (**104**) und (**105**) daher als gut geeignete Substanzen in Betracht.

N-Phenyl-1,8-naphtalimid (**116**) lässt sich mit 23 proz. Ausbeute mittels einer neu entwickelten Kupfer(I)iodid-katalysierten Kupplungsreaktion von 1,8-Naphtylimid (**115**) mit Iodbenzol unter Verwendung von Natriumhydrid in DMA als Lösungsmittel darstellen. Demnach ist dieser Reaktionstyp auch auf sechsgliedrige Carbonsäureimide übertragbar.

Nach diesem Verfahren gelingt es ferner *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) erfolgreich mit den entsprechenden Phenylhalogeniden zu den neuartigen Perylenfarbstoffen Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-cyano-phenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**120**) und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(4'-nitrophenylimid) (**121**) umzusetzen. Ebenso können die literaturbekannten Farbstoffe Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(phenylimid) (**119**) und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-biphenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (**122**) mit zufriedenstellenden Ausbeuten dargestellt werden.

Kupfer(I)iodid-katalysierte Kupplungsreaktionen von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**), wie auch 1,8-Naphtylimid (**115**), mit den neu synthetisierten DPP-Farbstoffen (**104**) und (**105**) gelingen nicht, da es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu einer reduktiven Defunktionalisierung der *N*-alkylierten 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole kommt.

Auch der Versuch 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoborester-phenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**) mit (**32**) nach dem Wasielewski-Verfahren umzusetzen gelingt nicht, es kommt auch unter diesen Bedingungen zu einer reduktiven Defunktionalisierung von (**127**).

Der neuartige DPP-Farbstoff (**127**) zeigt ein Fluoreszenzverhalten, für das eine verdrillte intramolekulare Ladungsverschiebung (engl. *twisted intramolecular charge transfer*, TICT) typisch ist.

Mittels Palladium-katalysierter C-C-Kupplungsreaktionen gelingt es zum einen den homogenen Bichromophor 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N',N,N'*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetra-hydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**131**) und zum anderen den heterogenen Bichromophor 4'-(2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-yl)-propen-2-yl-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (DPP-S13-Bichromophor, **136**, *cis-trans*-Isomeren-gemisch 1:1) darzustellen.

Der DPP- Bichromophor (**131**) weist durch sein Emissionsverhalten eine Excitonenwechselwirkung (Davydov-Aufspaltung) auf. Der DPP-S13-Bichromophor (**136**), der der eingangs geforderten Struktur von Zielverbindung (**12**) weitestgehend nahekam, läßt aufgrund seines Absorptions- und Emissionsverhaltens einen Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) zu. Auch fluoresziert Verbindung (**136**) verzögert, was mit den Meßergebnissen der Fluoreszenzlebensdauern der dargestellten Farbstoffe erklärt werden kann. Der DPP-Grundchromophor dient hierbei als Anregungsreservoir, die spektrale Verteilung als auch die Lebensdauer der Fluoreszenz von DPP-S13-BIC (**136**) richtet sich dadurch am Verhalten der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide aus.

2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**) läßt sich in einer Diarylprolinol-Ether (**142**) -katalysierten β -Addition mit einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung (2-Pentenal, **141**) zum entsprechenden Addukt (**143**) umsetzen. Ein möglicher circulardichroistischer (CD-) Effekt dieser chiralen Verbindung läßt sich allerdings nicht nachweisen.

Die für den Aufbau von DPP-Farbstoff (**70**) wichtige Ausgangsverbindung 4-*N,N*-Dimethylacetophenon (**53**) ist nicht ohne weiteres leicht zugänglich. Das praktikabelste Verfahren um (**53**) in ausreichenden Mengen darzustellen, ist die in dieser Arbeit optimierte Gilman-Methode, die das Acetophenon (**53**) in 65 proz. Ausbeute liefert. Eine Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin (**78**) mit Acetylchlorid in Nitrobenzol macht das Acetophenon (**53**) immerhin mit 11 % Ausbeute zugänglich. Alternative Darstellungsversuche, die es ermöglichen sollen, den DPP-Farbstoff (**70**) in höherer Ausbeute zu erhalten, wie etwa der Versuch der Kupfer(I)iodid-katalysierten Umsetzung von *para*-dibromiertem „Ferrari-Rot“ (**100**) mit methanolischer Dimethylamin-Lösung, gelingen nicht.

Nach einer Ozonisierung des 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrols (**2**) und anschließender Ozonolyse erhält man als hauptsächliche Spaltprodukte Benzamid (**157**) und Benzaldehyd (**158**). Demnach erweisen sich die Arylreste in (**2**) gegenüber einer Ozonisierung als stabil, wohingegen der DPP-Grundchromophor abgebaut wird.

5. Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise

Analytik

FT-Infrarotspektren:	Perkin Elmer FT Spectrum 1000, Perkin Elmer BX II FT mit ATR-Einheit
NMR-Spektren:	Bruker ARX 300 (300 MHz), Varian VXR 400S (400 MHz), Bruker AMX 600 (600 MHz)
Massenspektren:	Finnigan MAT 90, Finnigan MAT 95 (EI, CI), Thermo Finnigan (ESI)
UV/VIS-Spektren:	Bruins Instruments Omega 20, Varian Cary 5000
Fluoreszenzspektren:	Perkin Elmer LS 50 B, Perkin-Elmer FS 3000, Varian Cary Eclipse (Festkörperfluoreszenz)
Schmelzpunkte:	Stuart Scientific SMP10
Elementaranalyse:	Mikrochemisches Labor des Departments Chemie der LMU München

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer FS 3000 gemessen. Bei Löslichkeit der Probe in Chloroform diente als Referenzsubstanz *N,N'*-Di-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebismid (S-13), war die Probe in DMSO löslich wurde Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuretetramethylester (PTCTME) als Standard eingesetzt ^[101].

Die Ermittlung von Fluoreszenzlebensdauern geschah unter der Anleitung von Herrn Dr. Moritz Ehrl (Bereich Physikalische Chemie, Department Chemie der LMU München) mit Hilfe des Geräts Fluorescence Lifetime Spectrometer FL 900 der Fa. Edinburgh Analytical Instruments.

Für GPC-Messungen (GPC = Gelpermeationschromatographie) der Bichromophor-Proben wurde das Gerät PL-GPC50 mit Autosampler der Fa. Polymer Laboratories verwendet. Als mobile Phase kam Tetrahydrofuran zum Einsatz, das mit 250 ppm BHT (4-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butyltoluol) stabilisiert wird. Zur Kalibration wurden engverteilte Polystyrol-Standards von Polymer Laboratories verwendet.

Die Röntgen-Kristallstrukturanalysen wurden mit einem Enraf-Nonius Kappa CCD Vierkreisdiffraktometer mit Drehanodengenerator durchgeführt.

Bei der Aufnahme von ^1H -NMR-Messungen mit d_6 -DMSO als zu verwendendes Lösungsmittel wird angeraten einige Tropfen an CDCl_3 zu der Probe zu geben. Dadurch sinkt die Viskosität der Probelösung, wodurch die Linienbreite der Protonensignale abnimmt (kürzere Relaxationszeiten der Substratmoleküle) und folglich die Signalschärfe erhöht wird.

Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben, sind die Chemikalien im Fachhandel erhältlich, die ohne weitere Aufbereitung direkt wie bezogen eingesetzt wurden. Die Synthesen luftempfindlicher Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas wurde entweder Stickstoff aus der Hausleitung verwendet, der mit einer Reinheit von 5.0 zusätzlich über Calciumchlorid getrocknet wurde, oder Argon, aus der Druckgasflasche, mit einer Reinheit von 4.8 eingesetzt.

Für Synthese und Reinigung der Farbstoffe wurden gängige Lösungsmittel technischer Qualität verwendet, die gegebenenfalls vorher destilliert wurden.

Die UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden in Lösungsmitteln der Firma Merck (Uvasol[®]) gemessen.

Folgende Substanzen wurden vom Arbeitskreis zur Verfügung gestellt:

7-Aminotridecan,
N,N'-Di-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebismid (S-13),
Perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid

Chromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden die Fertigfolien Alugram SIL G/UV₂₅₄ (Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator, Schichtdicke 0.25 mm) der Firma Merck verwendet. Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 (70-230 mesh ASTM) der Firma Merck in Chromatographiesäulen mit den Abmessungen 80 cm x 4 cm, 65 cm x 2 cm, 18 cm x 2 cm durchgeführt.

Kugelrohrdestillation

Die Kugelrohrdestillationen wurden mit einem Büchi Class Oven B-580 durchgeführt. Eine Kugelrohrdestillation wird meist bei geringen Mengen von hochsiedenden, thermisch labilen Substanzen angewendet, um hochmolekulare Verunreinigungen unter geringem Produktverlust abzutrennen.

Versuchsdurchführung im Bombenrohr (engl. *sealed tube*)

Beim eingesetzten Bombenrohr handelt es sich um ein dickwandiges Borosilikat-Reagenzglas (17.8 cm Länge, 25.4 mm Durchmesser, 35 mL Fassungsvermögen) mit einem Gewinde für einen PTFE-Verschlußstopfen. Die Druckbeständigkeit des Verschlußstopfen ist > 1.0 bar. Der einzusetzende O-Ring ist aus Silikon gefertigt. Das Bombenrohr samt Zubehör sind von der Fa. Ace Glas Inc., Vineland, NJ, USA, bezogen worden. Als Einsatzort muß ein für Autoklaven reservierter Raum unter Verwendung einer Splitterschutzscheibe gewählt werden.

5.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

5.1.1 Darstellung aromatisch substituierter Benzonitrile

5.1.1.1 4-Iodbenzonitril ^[61]

1. Herstellung der Diazoniumsalz-Lösung:

4-Iodanilin (5.0 g, 23 mmol) wird in halb-konzentrierter Schwefelsäure (5 ml) unter Rühren und Kühlen (mit Eiswasser) gelöst. Bei einer Temperatur unter 5°C läßt man sodann eine Lösung aus Natriumnitrit (2.0 g, 29 mmol) in Wasser (12.5 ml) langsam zufließen, wobei die Temperatur nicht über 5°C steigen darf. Gegen Ende der Zugabe von Natriumnitritlösung prüft man mit Iodidstärkepapier auf freie salpetrige Säure. Man gibt Nitritlösung zu, bis der Nachweis 5 Minuten nach Zugabe noch positiv ausfällt. Überschüssige salpetrige Säure wird durch wenig Harnstoff beseitigt.

2. Herstellung des Kupferkatalysators:

Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat (6.0 g, 24 mmol) wird in Wasser (20 ml) unter gelindem Erwärmen gelöst und mit Natriumsulfit (1.51 g, 12.0 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung gibt man langsam unter Rühren Natriumcyanid (1.76 g, 35.9 mmol) hinzu (Vorsicht! Entwicklung von Dicyan!). Man läßt abkühlen, wäscht den blaßblauen Niederschlag unter Dekantieren mit Wasser und löst diesen in Natriumcyanidlösung (14.5 ml, 4.5 M).

Die Nitrildarstellung wird derart fortgeführt, daß unter Rühren bei 0°C die Diazoniumsalzlösung unverzüglich in die frisch zubereitete Kupfersalzlösung eingetragen wird. Es kommt sofort zur lebhaften Bildung eines braunen Schaums. Nachdem man 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt hat, läßt man über Nacht stehen. Anschließend treibt man das Nitril mit Wasserdampf über, ethert aus und dampft nach dem Trocknen über Natriumsulfat wieder ein. Der feste Rückstand wird aus Isohexan umkristallisiert. Man erhält einen farblosen, nadelig-kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 0.40 g (15%)

Schmelzpunkt: 124 °C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3076 m, 3026 m, 2925 m, 2772 m, 2227 s, 1909 m, 1787 m, 1644 m, 1587 s, 1578 s, 1475 s, 1392 s, 1056 s, 1011 s, 819 s, 541 s cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 7.38 (d, ³J = 9.8 Hz, 2H), 7.85 ppm (d, ³J = 12.2 Hz, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 100.3, 111.8, 118.2, 132.7, 133.2, 138.5, 139.3 ppm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 229 (100) [M⁺], 202 (3), 131 (2), 126 (6), 114 (3), 107 (2), 103(8), 102 (92), 76 (15).

C₇H₄NI (228.9)

ber. C 36.70 , H 1.75 , N 6.12 ;
gef. C 36.60 , H 1.82 , N 5.81 .

5.1.1.2 4-tert-Butylbenzotrifluorid**5.1.1.2.1 4-tert-Butylbenzylbromid [62]**

4-tert-Butyltoluol (60.0 mL, 340 mmol), N-Bromsuccinimid (63.0 g, 350 mmol) werden in Tetrachlorkohlenstoff (200 mL) unter fortwährender Belichtung mittels einer 100 W Glühbirne unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 15 Minuten startet die Reaktion, was sich am starken Sieden und einer merkhaften Erhöhung der Ölbadtemperatur erkennen läßt. Das Ende der Umsetzung ist daran zu erkennen, daß sich das spezifisch schwerere N-Bromsuccinimid aufgelöst hat und in Succinimid übergegangen ist, das auf der Oberfläche der Reaktionslösung schwimmt. Ferner setzen sich farblose Kristalle an Succinimid an der Gefäßwand ab und die Rührfähigkeit der Reaktionslösung nimmt kontinuierlich ab. Nach 6 ½ Stunden läßt man abkühlen, trennt vom entstandenen Succinimid ab und destilliert das Lösungsmittel vom blaßgelben Filtrat am Rotationsverdampfer ab. Das verbleibende goldbraune Öl wird bei 2.6 mbar und 116°C im Vakuum destilliert. Man erhält eine weingelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 65.4 g (84.4 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.542$ (Lit.^[136]: 1.545)

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 2950$ s, 2868 m, 1609 m, 1514 m, 1493 m, 1411 m, 1364 m, 1268 m, 1229 m, 1203 s, 1108 s, 1019 m, 834 cm⁻¹ s.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 1.22$ (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.37 (s, 2H, CH₂), 7.23 (d, 2H, ³J = 7.0 Hz, arom. o-H -C(CH₃)₃), 7.24 ppm (d, 2H, ³J = 7.0 Hz, arom. o-H -CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 31.8, 34.1, 35.2, 126.2, 129.3, 135.3, 152.0$ ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 228 (2), 226 (2) [M⁺], 213 (5), 211 (6), 148 (9), 147 (100), 132 (24), 131 (4), 117 (11), 115 (4).

C₁₁H₁₅Br (227.1)

ber. C 58.11 , H 6.60 , Br 35.18 ;
gef. C 58.24 , H 6.43 , Br 33.97 .

5.1.1.2.2 4-*tert*-Butylbenzaldehyd ^[137]

4-*tert*-Butylbenzylbromid (52.9 mL, 65.4 g, 287 mmol) und Hexamethylentetramin (118 g, 843 mmol) werden in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (80 bzw. 75 mL) 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Hierbei wird während der gesamten Reaktionsführung ein leichter CO₂-Strom durch die Mischung geleitet – dies geschieht mittels sublimierenden Trockeneis in einem Nachbarkolben - um den entstehenden Aldehyd zu stabilisieren. In der Reaktionsmischung stellt sich ein Zweiphasensystem ein, wobei die obere zitronengelbe, organische Phase fortwährend zunimmt. Nach dem Abkühlen wird unter Kühlung mit einem Wasserbad konz. Salzsäure (75 mL) über den Rückflußkühler vorsichtig hinzugegeben und weitere 30 Minuten refluxiert. Hierbei klart die Reaktionslösung auf. Nach erneutem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt, mit gesättigter Natriumcarbonatlösung (250 mL) und Wasser gewaschen und abschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das verbleibende blaßgelbe Öl bei 0.12 mbar und 94°C destilliert. Man gewinnt eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 27.8 g (59.9 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.525$ (Lit.^[138]: 1.530)

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3059$ m, 2962 s, 2869 s, 2822 m, 2730 m, 1701 s, 1606 s, 1573 s, 1515 m, 1463 s, 1414 m, 1384 s, 1364 s, 1310 s, 1298 m, 1267 s, 1218 s, 1174 s, 1107 s, 1015 m, 852 s, 828 cm⁻¹ s.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 1.23$ (s, 9H, C(CH₃)₃), 7.43 (d, 2H, ³J = 10.0 Hz, arom. *o*-H-C(CH₃)₃), 7.68 (d, 2H, ³J = 10.0 Hz, arom. *o*-H-CH₂), 9.85 ppm (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 31.8, 35.7, 126.3, 130.1, 134.5, 158.7, 192.2$ ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 163 (6), 162 (20) [M⁺], 148 (9), 147 (100), 119 (14), 115 (4).

C₁₁H₁₄O (162.2)

ber. C 81.37, H 8.63;

gef. C 81.09, H 9.00.

5.1.1.2.3 4-*tert*-Butylbenzonnitril ^[64]

4-*tert*-Butylbenzaldehyd (21.5 mL, 21.2 g, 131 mmol) und Hydroxylamin-Hydrochlorid (11.8 g, 170 mmol) werden mit Ameisensäure (98 proz., 110 mL) versetzt und 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wird nach dem Abkühlen auf Eiswasser (ca. 500 mL) gegossen. Die milchig trübe Reaktionsmischung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (ca. 300 mL) neutral gestellt. Auf der Oberfläche der Emulsion bildet sich dabei eine gelb, ölige Schicht aus. Es wird 5 Mal

mit Ether (je 100 mL) extrahiert, die vereinigten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der rote, ölige Rückstand wird bei 22 mbar und 157°C im Vakuum destilliert. Man erhält ein farbloses Öl.

Ausbeute: 11.28 g (58.4 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.516$ (Lit.^[139]: 1.518)

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 2963$ s, 2906 m, 2870 m, 2226 s, 1605 s, 1504 m, 1464 m, 1397 m, 1365 m, 1269 m, 1105 s, 1017 m, 835 cm^{-1} s.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 1.33$ (s, 9H, C(CH₃)₃), 7.40 (d, 2H, ³J = 12.0 Hz, arom. o-H-C(CH₃)₃), 7.60 ppm (d, 2H, ³J = 12.0 Hz, arom. o-H-CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 30.3, 34.6, 108.8, 118.4, 125.7, 131.3, 155.9$ ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 160 (2), 159 (19) [M⁺], 145 (9), 144 (100), 143 (4), 131 (4), 130 (32), 117 (14), 116 (38), 115 (8).

C₁₁H₁₄O (159.1)

ber. C 82.96, H 8.17, N 8.80 ;

gef. C 82.94, H 8.25, N 8.80 .

5.1.1.3. 3,5-Di-*tert*-butyl-benzonitril

5.1.1.3.1 3,5-Di-*tert*-butyl-toluol^[65]

Toluol (100 mL, 1 mol, 1.0 eqv.) und *tert*-Butylchlorid (370 mL, 3 mol, 3.0 eqv.) werden in einer Eis-Kochsalz-Mischung auf -20 °C abgekühlt. Es wird unter kräftigem Rühren Aluminiumchlorid (40.0 g, 0.3 mol, 0.3 eqv.) in kleinen Portionen innerhalb von 30 Minuten zugefügt. Dabei färbt sich die Lösung leicht orangerot und HCl-Gas entweicht. Die Reaktionsmischung wird 2.5 h bei -20 °C bis -10 °C gerührt und anschließend auf Eis (1.5 L) gegeben. Diese Mischung wird zweimal mit Diethylether (200 ml) extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein gelbes, zähes Öl erhalten. Dieses wird bei 0.48 mbar und 160 °C fraktioniert destilliert. Das farblose Öl wird mit Glassplittern angeimpft und bei -25 °C 20 h aufbewahrt. Der entstandene farblose Feststoff wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Diethylether gewaschen. Man erhält das gewünschte Produkt 1,3-Di-*tert*-butyl-5-methylbenzol als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 29.1 g (14.2 %)

Schmelzpunkt: 30°C (Lit.^[65]: 31-32°C)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.52 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.53 (s, 3H, -CH₃), 7.24 (d, 2H, 2-,6-H),
7.46 ppm (t, 1H, 4-H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 21.4, 32.1, 34.8, 125.7, 129.3, 137.3, 148.6 ppm.

5.1.1.3.2 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd^[66]

3,5-Di-*tert*-butyl-toluol (29.1 g, 143 mmol, 1 eqv.) und N-Bromsuccinimid (37.8 g, 212 mmol, 1.5 eqv.) werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Lösung wird auf 80 °C erwärmt und mit dem Licht einer 100 Watt Glühbirne und einer 12 Watt UV-Lampe bestrahlt. Während der Reaktionsdurchführung bilden sich auf der gelblich-braunen Lösung weiße Flocken aus Succinimid. Nach 5 Stunden wird die Lösung abgekühlt, das Succinimid abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Man erhält ein zähflüssig, gelb-oranges Öl, das den zwei Verbindungen 3,5-Di-*tert*-butylbenzylbromid und 3,5-Di-*tert*-butylbenzylidibromid im Verhältnis 4:1 zuzuordnen ist.

Ausbeute: 38.1 g

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.24 (s, 18H, C(CH₃)₃), 4.41 (s, 2H, -CH₂Br), 6.58 (s, 1H, -CHBr₂),
7.3 ppm (m, 3H, Benzyl).

Das vorliegende Rohgemisch (38.1 g) wird in Ethanol (30 mL) und Wasser (30 mL) zusammen mit Hexamethylentetramin (59.3 g, 423 mmol) auf 80°C unter Rückfluß erhitzt. Nach 4.5 h wird konzentrierte Salzsäure (25 mL) zugesetzt. Der Ansatz wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Es bildet sich ein brauner Feststoff auf der organischen Phase. Diese befindet sich über der wäßrigen Phase in der sich ein farbloser Niederschlag bildet. Nach dem Abkühlen werden der braune Feststoff und der farblose Niederschlag abgesaugt und das Filtrat zweimal mit Diethylether (100 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Diethylethers im Vakuum wird der bräunliche Rückstand mit dem Rest der Feststoffe vereinigt. Diese Mischung wird in Isohexan (25 mL) erwärmt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat fällt 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd als blaßgelber Feststoff aus.

Ausbeute: 9.5 g (32.4%)

Schmelzpunkt: 82°C (Lit.^[66]: 82°C)

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2954 m, 1686 m, 1600 w, 1461 m, 1363 m, 1250 m, 1105 w,
1041 m, 1005 s, 816 s, 780 m, 706 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.36 (s, 18H, C(CH₃)₃), 7.52 (s, 1H), 7.65-7.72 (m, 2H),
9.96 ppm (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 31.8, 35.4, 125.0, 129.2, 136.6, 152.2, 193.6, 194.4 ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 219 (2), 218 (10) [M⁺], 204 (12), 203 (100), 175 (6).

5.1.1.3.3 3,5-Di-*tert*-butyl-benzonitril ^[64]

3,5-Di-*tert*-butyl-benzaldehyd (9.5 g, 44 mmol, 1 eqv.) und Hydroxylamin-Hydrochlorid (47 g, 670 mmol, 15 eqv.) werden in Ameisensäure (300 mL) gelöst und 1 Stunde unter Rückfluß auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf Eis (1.5 L) gegossen. Dabei fällt langsam ein sehr feiner farbloser Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt. Das Filtrat wird zweimal mit Dichlormethan (200 mL) extrahiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die verbleibenden Feststoffe werden vereinigt, in Dichlormethan (250 mL) gelöst und dreimal mit gesättigter Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL) sowie mit Wasser (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird 3,5-Di-*tert*-butyl-benzonitril als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.3g (45.5%)

Schmelzpunkt: 96°C (aus Ethanol, Lit.^[136]: 95°C)

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2953 s, 2869 w, 2233 s, 1598 w, 1464 m, 1364 s, 1249 m, 1203 w, 1186 m, 883 cm⁻¹ s.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.25 (s, 18H, C(CH₃)₃), 7.40 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 2H), 7.72 ppm (t, ⁴J = 2.0 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 31.5, 35.4, 112.1, 120.2, 126.7, 127.5, 152.4 ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 216 (2), 215 (7) [M⁺], 201 (11), 200 (100), 172 (9), 144 (4) 116 (2).

C₁₅H₂₁N (215.3)

ber. C 83.67 , H 9.83 , N 6.50 ;
gef. C 83.48 , H 9.92 , N 6.47 .

5.1.2 Darstellung von 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon

5.1.2.1 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoesäurechlorid ^[88]

5.1.2.1.1 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoesäure

In einem Nickel-Tiegel werden mittels eines Heißluftheizgerätes (Typ MJ 85/ER; Stufe 10, Schalter 8.5) Kaliumhydroxidplättchen (75 g, 1.34 mol, 85 proz.) bei 400°C zu einer Schmelze erhitzt. Anschließend wird portionsweise unter stetem Rühren mit einem Spatel *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd (20 g, 0.13 mol) hinzugegeben. Es bildet sich ein gelbgräulicher Feststoff. Sobald das Reaktionsgemisch seine Rührfähigkeit verliert wird das Reaktionsgemisch in Wasser (800 mL) aufgenommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Die wäßrige Reaktionslösung wird sodann viermal mit Ether (200 mL) extrahiert. Unter Zugabe von Eisessig wird die wäßrige Phase schwach angesäuert (pH 5). Der dabei ausfallende Feststoff wird abgesaugt und aus Ethanol (250 mL) umkristallisiert. Nach 24 h Aufbewahrung im Trockenschrank wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.6 g (96%)

Schmelzpunkt: 237°C (Lit.^[88]: 238°C)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2920 m, 2808 m, 2664 m, 2559 m, 1667 s, 1599 s, 1533 m, 1475 m, 1420 m, 1370 m, 1319 m, 1294 s, 1232 m, 1187 s, 1124 m, 1066 m, 945 m, 829 m, 770 m, 731 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 2.99 (s, 6H, (CH₃)₂N), 6.48 (d, 2H, ³J = 9.0 Hz, arom. *o*-H Me₂N-), 7.91 ppm (d, 2H, ³J = 9.0 Hz, arom. *o*-H Carbonsäure-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 40.6, 111.4, 116.7, 132.4, 172.2, 194.4 ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 166 (7), 165 (82), 164 (100) [M⁺], 148 (6), 132 (3), 121 (2), 120 (2), 119 (2), 118 (3).

C₉H₁₁NO₂ (165.2)

ber. C 65.44 , H 6.71 , N 8.48 ;
gef. C 65.27 , H 6.62 , N 8.47 .

5.1.2.1.2 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoesäurechlorid

Phosphorpentachlorid (31.5 g, 150 mmol) wird in Schwefelkohlenstoff (310 mL) gelöst und zum Sieden erhitzt. Es wird heiß filtriert und das Filtrat in einen 1 L Kolben

überführt. Anschließend wird vorsichtig unter Rühren und Eiskühlung ein Gemisch aus 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoesäure (25.0 g, 150 mmol), Schwefelkohlenstoff (250 mL) und Pyridin (13 mL) hinzugegeben.

Die nun entstehende weißorange Suspension wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird heiß filtriert, sodann fallen im Filtrat farblose Kristalle aus, welche abfiltriert und sofort unter Feinvakuum gründlich getrocknet werden.

Ausbeute: 12.5 g (45.3 %)

Schmelzpunkt: 146°C (Lit.^[88]: 149°C)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2919 m, 2827 m, 2548 m, 2449 m, 1743 m, 1723 s, 1603 s, 1548 m, 1530 m, 1484 w, 1445 w, 1378 s, 1316 m, 1295 m, 1243 s, 1233 m, 1177 s, 1133 m, 1068 m, 1019 m, 993 m, 944 m, 898 m, 864 m, 820 m, 804 m, 776 m, 736 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 2.99 (s, 6H, (CH₃)₂N), 6.78 (d, 2H, ³J = 9.0 Hz, arom. *o*-H Me₂N-), 7.76 ppm (d, 2H, ³J = 9.0 Hz, arom. *o*-H COCl-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 43.7, 111.8, 127.1, 131.2, 153.0, 167.7 ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 185 (4), 183 (12) [M⁺], 166 (2), 165 (18), 164 (23), 149 (11), 148 (100), 132 (2), 120 (3), 119 (3), 118 (3).

C₉H₁₀CINO (183.6)

ber. C 58.86, H 5.50, N 7.63;
gef. C 58.40, H 5.50, N 7.59.

5.1.2.2 4-(*N,N*-Dimethylamino)acetophenon mittels Addition von metallorganischen (C₁-Baustein-)Reagenzien

5.1.2.2.1 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon nach Gilman^[89] (Methylithium)

4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (4.39 g, 30 mmol) wird in trockenem Diethylether (80 mL) gelöst. Unter Kühlung mit einem Eisbad wird über ein Septum etherische Methylithium-Lösung (21.0 mL, 1.6 M, 34 mmol) zugespritzt. Nach der Zugabe von Methylithium verfärbt sich die Reaktionsmischung zunächst orange und es bildet sich ein leichter Niederschlag. Nach Entnahme des Eisbades und zehninütigem Rühren bei Raumtemperatur wird über einen Tropftrichter tropfenweise Wasser (50 mL) zugetropft. Die Zugabe des ersten Wassertropfens muß mit großer Vorsicht erfolgen, da die sich die vollziehende Hydrolyse sehr heftig vollzieht.

Die organische und wäßrige Phase werden voneinander getrennt, wobei die wäßrige Phase solange mit Diethylether gewaschen wird, bis sich der Ether nicht mehr merklich gelb verfärbt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zurück bleibt ein rot-orange farbener Feststoff, der säulenchromatographisch gereinigt wird. Als Laufmittel wird eine Mischung aus Isohexan/Ethylacetat (1:1) eingesetzt. Man erhält als Produkt einen blaß-gelb gefärbten Feststoff.

Ausbeute: 3.19 g (65.2 %)

Schmelzpunkt: 106 °C (Lit.^[75]: 105°C)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3436 m, 2921 m, 2823 m, 1656 s, 1605 s, 1550 m, 1528 m, 1432 w, 1416 w, 1402 w, 1378 m, 1358 m, 1314 w, 1287 m, 1230 w, 1194 s, 1131 w, 1070 w, 1018 w, 953 m, 820 m, 788 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 2.44 (s, 3H, -COCH₃), 2.99 (s, 6H, (CH₃)₂N-),
6.59 (d, 2H, ³J_{HH} = 9 Hz, arom. o-H Me₂N-),
7.79 ppm (d, 2H, ³J_{HH} = 9 Hz, arom. o-H Acyl-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 26.4, 40.4, 111.1, 125.9, 130.9, 153.7, 196.8 ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 164 (13), 163 (100) [M⁺], 162 (15), 149 (24), 148 (64),
132 (12), 120 (7), 119 (12), 118 (10), 105 (20),
104 (14).

C₁₀H₁₃NO (163.22)

ber. C 73.57 , H 7.94 , N 8.75 ;
gef. C 73.39 , H 7.97 , N 8.58 .

5.1.2.2.2 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon mittels Grignard-Reaktion ^[86]

Magnesiumspäne (2.5 g, 100 mmol) wird vorgelegt und eine Lösung von Methyljodid (7.4 mL, 118 mmol) in Ether (25 mL) langsam bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach einigen Millilitern tritt ein starkes Rückflußkochen des Ethers ein, was gegebenenfalls mit einem Eisbad gedämpft werden muß. Nach dem Abklingen der Etherkondensation im Rückflußkühler wird die Reaktionslösung bei 70°C Ölbadtemperatur 15 Minuten refluxiert, wodurch sich die Lösung gelb färbt. Sodann wird eine Lösung von *p-N,N*-Dimethylaminobenzonitril (2.9 g, 19.8 mmol) in absolutem Ether (50 mL) zum Reaktionsgemisch zugegeben. Die graue Reaktionslösung wird 3.5 h refluxiert. Zur Quenchung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch in 500 mL einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung gegossen, wobei ein gelber

Feststoff ausfällt. Die organischen Phasen werden dreimal mit Ether extrahiert; mit Natriumhydrogensulfat und mit Natriumhydrogencarbonat- Lösung sukzessiv gewaschen, und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform gereinigt und das Produkt wird als gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 0.19 g (6 %)

Schmelzpunkt: 104 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

5.1.2.2.3 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon nach der Dubois-Methode

Aus Magnesiumspänen (0.8 g, 33 mmol) und Methyljodid (2.5 mL, 5.8 g, 40 mmol) wird in Ether (25 mL) eine Grignard-Reagenzlösung zubereitet (Dauer ca. 15 bis 20 Minuten, zur näheren Durchführung siehe bitte 5.1.2.2.2), die direkt weiter umgesetzt wird. Sodann wird wasserfreies Kupfer(I)chlorid (2.77 g, 28 mmol) in absolutem Ether (100 mL) vorgelegt und unter Rühren und Eiskühlung 4-Dimethylaminobenzoylchlorid (5.0 g, 28 mmol) zügig eingetragen. Anschließend tropft man das zuvor dargestellte Methylmagnesiumjodid mittels einer Spritze hinzu, worauf die anfangs graue Farbe der Suspension verschwindet und das Reaktionsgemisch einen orangebraunen Farbton einnimmt. Man rührt den pastenartigen Reaktionsbrei noch weitere 30 Minuten unter Wasserkühlung und gibt abschließend gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (30 mL) langsam hinzu. Die dunkelgrüne Mischung wird zum Abtrennen von ausgefallenem CuCl filtriert und das Filtrat drei Mal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Magnesiumsulfat und destilliert den Ether am Rotationsverdampfer ab. Das verbleibende blaßgrüne Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Isohexan/Ethylacetat (1:1) aufgereinigt. Man erhält 2.56 g (56 %) gelb kristallines Produkt.

Ausbeute: 2.56 g (56.3 %)

Schmelzpunkt: 103 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

5.1.2.2.4 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon nach der Malonester-methode

Magnesium (1.49 g, 62 mmol) wird mit abs. Ethanol (3.5 mL) überschichtet und vorsichtig mit Tetrachlorkohlenstoff (0.5 mL) versetzt. Es setzt eine exotherme Reaktion ein. Sobald die Bildung von Magnesiummethanolat heftig genug von statten

geht, wird ein Gemisch aus Malonsäurediethylester (9.5 mL, 62 mmol), abs. Ethanol (6.2 mL) und abs. Diethylether (25 mL) so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch lebhaft siedet. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß bei 50 °C Ölbadtemperatur ist praktisch alles Magnesium abreagiert und die Reaktionsmischung ist farblos. Nun werden unter Eiskühlung *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzoessäurechlorid (11.5 g, 62 mmol) eingetragen und mit abs. Diethylether (100 mL) aufgeschlämmt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich gelb-braun mit einer gelben Schaumkrone. Es wird eine weitere Stunde bei 60 °C Ölbadtemperatur refluxiert. Nach Abkühlen mittels eines Eisbades wird eine Mischung aus Eis (400 mL) und konz. Schwefelsäure (25 mL) zugegeben. Die gelbe etherische Phase wird abgetrennt und die farblose wäßrige Phase noch zweimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält als Rückstand eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die mit einer Mischung aus Propionsäure (15 mL) und konz. Schwefelsäure (1 mL) versetzt und drei Stunden unter Rückfluß erhitzt wird. Im Anschluß wird zu der nun weinroten Reaktionslösung Schwefelsäure (15 mL, 2.0 M) gegeben und abermals drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Schon bei der Zugabe der Schwefelsäure ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Die tiefrote Reaktionsmischung wird auf Wasser (300 mL) gegossen, wobei sie sich zunächst braun und dann gelb verfärbt. Die wäßrige Phase wird so lange mit Ether (je 30 mL) ausgeschüttelt, bis sich dies organische Phase nicht mehr merklich gelb verfärbt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird unter Vakuumdestillation von überschüssiger Propionsäure befreit. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus Isohexan/Ethylacetat (1:1) gereinigt. Es verbleibt ein gelber, feinkristalliner Feststoff.

Ausbeute: 3.25 g (33.1 %)

Schmelzpunkt: 103 °C (Lit.^[75]: 105°C)

C₁₀H₁₃NO (163.22)

ber. C 73.57 , H 7.94 , N 8.75 ;

gef. C 73.38 , H 7.99 , N 8.54 .

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

5.1.2.3 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon mittels Friedel-Crafts-Acylierung von *N,N*-Dimethylanilin

Variante A: mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in 1,2-Dichlorethan ^[82]

1,2-Dichlorethan (30 mL) wird mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid (15.9 g, 120 mmol) versetzt und unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser frisch destilliertes Acetylchlorid (7.1 mL, 100 mmol) hinzugegeben. Anschließend gibt man mittels eines Tropftrichters *N,N*-Dimethylanilin (12.7 mL, 100 mmol) derart zu, daß die Innentemperatur fortwährend bei etwa 20°C bleibt. Es wird sodann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Mischung aus Eis (150 g) und konz. Salzsäure (10 mL) gegossen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Dichlorethan (je 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (100 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand mit Wasserdampf destilliert, um nichtumgesetztes *N,N*-Dimethylanilin aus dem Produktgemisch zu entfernen. Der verbleibende Destillationssumpf wird ausgeethert bis sich die etherischen Phasen nicht mehr merklich gelb färben (ca. drei- bis viermal). Die gesammelten etherischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende braungelbe Feststoff säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel dient - je nach dem Ergebnis des Dünnschichtchromatogramms - Chloroform oder ein Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (1:1). Man erhält einen blaßgelben Feststoff.

Ausbeute: 0.1 g (< 1.0 %)

Schmelzpunkt: 102 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

Variante B: mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol ^[82]

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Variante A.

Ansatz: Acetylchlorid (7.1 mL, 100 mmol), *N,N*-Dimethylanilin (12.7 mL, 100 mmol), Aluminiumchlorid (15.9 g, 120 mmol), Nitrobenzol (30 mL).

Das Nitrobenzol wird zusammen mit dem nichtumgesetztem *N,N*-Dimethylanilin mittels Wasserdampfdestillation aus dem Produktgemisch entfernt. Als Laufmittel bei der Säulenchromatographie dient Chloroform, das gewünschte Produkt wird aus dem Eluat der zweiten Fraktion als gelber Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 1.8 g (11.0 %)

Schmelzpunkt: 105 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

Variante C: mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in Dichlormethan ^[83]

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Variante A.

Ansatz: Acetylchlorid (5.0 mL, 88.1 mmol), *N,N*-Dimethylanilin (7.0 mL, 55 mmol), Aluminiumchlorid (9.72 g, 72.8 mmol), Dichlormethan (100 mL).

Variante C wird mit einer Reaktionsdauer von insgesamt 5 Stunden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Als Laufmittel bei der Säulenchromatographie dient Chloroform, das gewünschte Produkt wird aus dem Eluat der zweiten Fraktion als goldbrauner Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 0.47 g (6.0 %)

Schmelzpunkt: 105 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

Variante D: mit Acetylchlorid und Eisen(III)chlorid in 1,2-Dichlorethan

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Variante A.

Ansatz: Acetylchlorid (4 mL, 55 mmol), *N,N*-Dimethylanilin (7 mL, 55 mmol), Eisen(III)chlorid (9.73 g, 60.0 mmol), 1,2-Dichlorethan (20 mL).

Ein Dünnschichtchromatogramm des schwarzvioletten Rohprodukts vor der Wasserdampfdestillation im Vergleich mit der Zielverbindung (Vergleichssubstanz) zeigt, daß die nach Variante D erfolgte Acylierung nicht das gewünschte Produkt liefert.

Variante E: mit Acetanhydrid und Eisen(III)chlorid in 1,2-Dichlorethan

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Variante A.

Ansatz: Acetanhydrid (5.2 mL, 55.0 mmol), *N,N*-Dimethylanilin (7 mL, 55 mmol), Eisen(III)chlorid (19.5 g, 120 mmol), Dichlormethan (100 mL).

Variante E wird mit einer Reaktionsdauer von insgesamt 5 Stunden bei 50°C erhitzt. Ein Dünnschichtchromatogramm des schwarzvioletten Rohprodukts vor der Wasserdampfdestillation im Vergleich mit der Zielverbindung (Vergleichssubstanz) zeigt, daß nach Variante E nicht das gewünschte Produkt entsteht.

Variante F: mit Acetanhydrid und Iod ^[85]

Iod (1.0 g, 4.0 mmol) wird vorgelegt und mit *N,N*-Dimethylanilin (25.3 mL, 200 mmol) und frisch destilliertem Acetanhydrid (20.8 mL, 220 mmol) versetzt. Die dunkelrote Reaktionslösung wird 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei ein Farbumschlag nach Grün Schwarz zu beobachten ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser (100 mL) gegossen und sodann dreimal mit Ether (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL), mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (100 mL) und zweimal mit Wasser (je 100 mL) gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether am Rotationsverdampfer entfernt. Der grünschwärze, ölige Rückstand wird einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei überschüssiges Acetanhydrid und *N,N*-Dimethylanilin aus dem Produktgemisch entfernt werden.

Der verbleibende Destillationsrückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (1:1) gereinigt.

Das gewünschte Produkt wird aus dem Eluat der dritten Fraktion als brauner Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 0.5 g (1.5 %)

Schmelzpunkt: 103 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

Variante G: mit Acetanhydrid und Zink(II)chlorid ^[75, 77]

In einen 2.5 L Einhalsrundkolben werden *N,N*-Dimethylanilin (252 mL, 2 mol) und Acetanhydrid (185 mL, 2 mol) vorgelegt. Unter Rühren werden nun in kleinen Portionen vorgetrocknetes Zink(II)chlorid (200 g, 1.47 mol) eingetragen. Die Lösung verfärbt sich von Grün über Blaugrün nach Schwarz. Das Reaktionsgemisch wird fünf Stunden bei 150 °C Ölbadtemperatur gerührt. Aus dem noch heißen Gemisch wird das überschüssige *N,N*-Dimethylanilin und Essigsäureanhydrid mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Wegen der Wasserdampfflüchtigkeit des 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenons sollte das Destillat ein Volumen von etwa 1 L nicht überschreiten. Nach Erkalten wird der Destillationssumpf mehrfach in kleinen Portionen mit Diethylether (ca. 2 L) ausgeschüttelt. Die etherischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, das unter Vakuum (0.3 mbar) destilliert wird. Das Produkt siedet bei 80 °C und erstarrt beim Abkühlen zu gelben Kristallen. Das derart hergestellte Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (1:1) gereinigt. Man erhält einen blaßgelben Feststoff.

Ausbeute: 2.25 g (0.7 %)

Schmelzpunkt: 105 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

5.1.2.4 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon mittels Methylierung von 4-Aminoacetophenon

Variante A: Eschweiler-Clarke-Methylierung ^[79]

Formaldehyd (3.4 ml, 37 mmol, 37 proz.), Ameisensäure (5.3 ml, 140 mmol, 98 proz.) und 4-Aminoacetophenon (2.3 g, 17 mmol) werden miteinander vermengt und anschließend unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung verfärbt sich dabei dunkelrot. Wenn durch ein Dünnschichtchromatogramm (Ethanol:Chloroform = 1:5) festgestellt wird, daß sämtliches Edukt verbraucht worden ist, kann die Reaktion abgebrochen werden. Sodann wird dem Reaktionsgemisch Natronlauge (100 mL, 1M) und Ether (100 mL) hinzugefügt, wobei eine Trübung und ein Farbumschlag nach Hellorange eintritt. Weiterhin bildet sich eine dunkelrote zähflüssige Substanz, welche abgetrennt und aufbewahrt wird. Die wäßrige Phase wird sodann zweimal mit Ether (100 mL) ausgeschüttelt, die etherischen Phasen vereint und über Magnesiumsulfat

getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, es verbleibt ein rotbraunes Öl. Da sowohl das Öl, als auch die zuvor isolierte dunkelrote Substanz im Dünnschichtchromatogramm (Ethanol:Chloroform = 1:5) das gewünschte Produkt enthalten, werden beide miteinander vereint und säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Ethanol und Chloroform (1:5) gereinigt.

Das aus dem Eluat der ersten Fraktion erhaltene orange-braune Öl wird sodann einer Kugelrohrdestillation (0.2 mbar, 220°C) unterworfen. Es scheidet sich ein goldgelbes Öl ab, welches bei Raumtemperatur kristallin erstarrt. Dieses Kristallisat wird, aufgrund eines nicht zufriedenstellenden Dünnschichtchromatogramms erneut säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (3:1) aufgereinigt. Man erhält schließlich einen blaßgelben Feststoff.

Ausbeute: 45 mg (1.6 %)

Schmelzpunkt: 105 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

Variante B: Methylierung mit Methyljodid unter Phasentransferkatalyse ^[80]

4-Aminoacetophenon (2.3 g, 17 mmol) wird in Dichlormethan (40 mL) gelöst und anschließend mit Kaliumhydroxid (3.3 g, 60 mmol), Benzyltriethylammoniumchlorid (1.4 g, 6.0 mmol) und zum Schluß mit Methyljodid (10.5 ml, 168 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von Dunkelrot nach Hellorange beobachtet wird. Sodann wird Dichlormethan (40 mL) hinzugegeben und die organische Phase dreimal mit Wasser (je 30 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das hierbei erhältliche Rohprodukt, ein rotbraunes Öl, wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Ethanol (13:1) vorgereinigt, die Hauptfraktion wird anschließend erneut säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (2:1) in zwei Fraktionen aufgetrennt. Man erhält 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (Fraktion 1) und 4-*N*-Monomethylaminoacetophenon (Fraktion 2) nach Entfernung des Laufmittels jeweils als gelblichen Feststoff.

4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon:

Ausbeute: 0.53 g (19.1 %)

Schmelzpunkt: 102 °C (Lit.^[75]: 105°C)

R_F-Wert (Kieselgel, Isohexan/Ethylacetat 2:1): 0.5

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

4-*N*-Monomethylaminoacetophenon:

Ausbeute: 0.64 g (25.2 %)

Schmelzpunkt: 102 °C (Lit.^[136]: 104-106°C)

***R_F*-Wert (Kieselgel, Isohexan/Ethylacetat 2:1):** 0.35

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 2.43 (s, 3H, -COCH₃), 2.82 (s, 3H, (CH₃)₂N-),
4.23 (s, 1H, NH), 6.47 (d, 2H, ³J_{HH} = 9 Hz, arom. *o*-H Me₂N-),
7.78 ppm (d, 2H, ³J_{HH} = 9 Hz, arom. *o*-H Acyl-).

Variante C: Methylierung mit Methyljodid unter Verwendung von Hünig-Base

4-Aminoacetophenon (0.5 g, 4 mmol) wird in Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit Diisopropylethylamin (Hünig-Base, 0.7 mL, 4 mmol) und Methyljodid (2.4 mL, 38 mmol) versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Variante B, die säulenchromatographische Aufreinigung des Produktgemisches erfolgt über Kieselgel. Als Laufmittel dient ein Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (1:1), man erhält wiederum 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (Fraktion 1) und 4-*N*-Monomethylaminoacetophenon (Fraktion 2) nach Entfernung des Laufmittels jeweils als gelblichen Feststoff.

4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon:

Ausbeute: 0.11 g (18.4 %)

Schmelzpunkt: 104 °C (Lit.^[75]: 105°C)

4-*N*-Monomethylaminoacetophenon:

Ausbeute: 0.28 g (46.5 %)

Schmelzpunkt: 103 °C (Lit.^[136]: 104-106°C)

Die Produkte weisen die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.4 (B) auf.

Variante D: Methylierung mit Dimethylsulfat ^[81]

4-Aminoacetophenon (1.35 g, 10 mmol) und Natriumhydrogencarbonat (2.5 g, 30 mmol) werden in Wasser (10 mL) vermengt und mit Dimethylsulfat (2.4 mL, 25 mmol) versetzt. Die ockerfarbene Suspension wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach 60 Minuten Gasentwicklung einsetzt. Nach 3½ Stunden zeigt ein Dünnschichtchromatogramm (Dichlormethan) der Reaktionsmischung die Bildung des gewünschten Produkts an. Zur Vernichtung nicht umgesetzten Dimethylsulfats wird das Reaktionsgemisch abschließend mit Wasser

(50 mL) versetzt und 5 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und der Filterkuchen mit Isohexan (20 mL) und Chloroform (50 mL) nachgewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit Chloroform (50 mL), Ethylacetat (50 mL) und Diethylether (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende blutorange Feststoff wird sodann säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Isohexan und Ethylacetat (1:1) in zwei Fraktionen aufgetrennt. Man erhält erneut 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (Fraktion 1) und 4-*N*-Monomethylaminoacetophenon (Fraktion 2) nach Entfernung des Laufmittels jeweils als gelblichen Feststoff.

4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon:

Ausbeute: 0.35 g (21.5 %)

Schmelzpunkt: 103 °C (Lit.^[75]: 105°C)

4-*N*-Monomethylaminoacetophenon:

Ausbeute: 0.68 g (50.4 %)

Schmelzpunkt: 102 °C (Lit.^[136]: 104-106°C)

Die Produkte weisen die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.4 (B) auf.

5.1.2.5 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon mittels Heck-Reaktion von *N*-Vinylpyrrolidon und anschließender Hydrolyse ^[95]

4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (2 g, 10 mmol), *N*-Vinylpyrrolidon (1.35 mL, 12.5 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (kleine Spatelspitze), Palladium(II)acetat (25 mg, 0.1 mmol) und Triethylamin (1.8 mL, 13 mmol) werden zusammengegeben und unter Rühren und anfänglicher Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) bei 100°C 48 Stunden erhitzt. Kurz nach dem Zusammengeben der Substanzen färbt sich der komplette Ansatz schwarz, nach ca. 2 Stunden kommt im Rührkegel des Reaktionsgemisches ein ockerfarbener Farbton zu Tage. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird über den Rückflußkühler Diethylether (30 mL) hinzugefügt und 5 Minuten lang gerührt. Es wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und mit Ether (20 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Als mobile Phase dient anfänglich Dichlormethan, mit dem zuerst verschiedene blaugrüne Vorfraktionen abgetrennt werden. Die verbleibende gelbbraune Hauptbande wird sodann mit einem Isohexan/Ethylacetat-Gemisch (1:1) eluiert, nach Abtrennung des Laufmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein braunes Öl, das partiell auskristallisiert und einer erneuten säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit Chloroform

unterzogen wird. Aus der ersten Hauptfraktion erhält man das gewünschte Produkt als blaßgelben Feststoff.

Ausbeute: 0.67 g (41.1 %)

Schmelzpunkt: 103 °C (Lit.^[75]: 105°C)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.1.2.2.1 auf.

5.1.3 Darstellung *para*-substituierter Aryllactamester ^[15]

5.1.3.1 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on

5.1.3.1.1 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester

Benzoylessigsäureethylester (13.8 g, 71 mmol, 1 eqv.) und Chloressigsäureethylester (10.6 g, 86 mmol, 1.2 eqv.) werden in Aceton (50 mL) und Dimethoxyethan (32 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat (11.4 g) versetzt. Das Gemisch wird 18 h bei 95 °C unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine gelbbraune Reaktionsmischung mit einem farblosen Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird filtriert und der Niederschlag zweimal mit Isohexan (je 50 mL) gewaschen. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das erhaltene braune Öl wird durch Kugelrohrdestillation bei 0.12 mbar und 150 °C gereinigt. Als Produkt erhält man ein blaß gelbes Öl.

Ausbeute: 19.3 g (97.3 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.5037$ (Lit.^[15]: 1.5028)

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2982$ w, 1729 s, 1684 s, 1596 m, 1448 m, 1369 m, 1329 m, 1209 s, 1143 s, 1095 w, 950 m, 857 m, 742 m, 688 cm^{-1} s.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 0.98$ (m, 6H, -CH₃), 1.94 (m, 2H, -CH₂-), 3.92 (m, 4H, -O-CH₂-), 4.74 (m, 1H, C-H), 7.30 (m, 2H), 7.42 (m, 1H), 7.89 ppm (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 14.2, 14.5, 33.5, 49.8, 61.1, 62.4, 129.1, 129.4, 133.8, 135.9, 168.8, 171.3, 194.4$ ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 278 (1) [M⁺], 233 (4), 205 (3), 186 (1), 106 (6), 105 (100).

C₁₅H₁₈O₅ (278.3)

ber. C 64.74 , H 6.47 ;

gef. C 63.89 , H 6.77 .

5.1.3.1.2 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on

2-Benzoylbernsteinsäurediethylester (19.3 g, 69 mmol, 1 eqv.) und Ammoniumacetat (61.4 g, 796 mmol, 11.5 eqv.) werden in Essigsäure (70 mL) gelöst. Der Ansatz wird 2.5 h auf 120 °C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser (180 ml) gegossen. Dabei entsteht ein hellgrüner Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, zweimal mit Eiswasser (je 30 mL) gewaschen und bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan (260 mL) und heißer Abfiltration unlöslicher Bestandteile wird das gewünschte Produkt 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-pyrrolin-2-on in Form von gelben, faserförmigen Kristallen erhalten.

Ausbeute: 4.4 g (27 %)**Schmelzpunkt:** 168-172 °C (unter Zersetzung)**IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3154 m, 3079 m, 2995 m, 1708 s, 1666 s, 1610 s, 1494 m, 1417 m, 1214 m, 1119 m, 1101 m, 1016 m, 804 m, 779 cm⁻¹ m.**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):** δ = 1.12 (m, 3H, -CH₃), 3.44 (m, 2H, -CH₂-), 4.05 (m, 2H, -O-CH₂-), 7.38 (m, 3H), 7.54 (m, 2H), 8.24 ppm (s, 1 H).**¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):** δ = 14.5, 39.1, 60.5, 104.8, 128.7, 129.0, 129.8, 131.0, 151.6, 163.6, 177.5 ppm.**MS (70 eV):** m/z (%) = 231 (100) [M⁺], 202 (17), 186 (32), 159 (39), 158 (75), 130 (30), 104 (19), 77 (11).**C₁₃H₁₈NO₃ (231.3)**

ber. C 67.52 , H 5.67 , N 6.06 ;

gef. C 67.27 , H 5.45 , N 6.05 .

5.1.3.2 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on

5.1.3.2.1 4-Brombenzoylessigsäureethylester ^[53]

Unter Stickstoffatmosphäre wird Natriumhydrid (8.5 g, 0.2 mol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl) zweimal mit Pentan (je 50 mL) gewaschen und anschließend unter Rühren mit Toluol (300 mL) und Diethylcarbonat (58.5 mL, 483 mmol, 5.8 eqv.) versetzt. Die Mischung wird 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Vor Eintritt der Rückflußkondensation wird langsam eine Lösung von 4-Bromacetophenon (16.3 g, 83 mmol) in Toluol (100 mL) zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Eisessig (30 mL) auf die goldbraune Reaktionslösung gegeben, wobei ein gelber Niederschlag ausflockt, anschließend wird dieser Ansatz auf eine Mischung aus Eis (ca. 500 mL) und konzentrierter Salzsäure (20 mL) gegeben. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Ethylacetat (je 50 mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden je einmal mit kaltem Wasser (je 50 mL), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (je 50 mL) und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl wird durch Kugelrohrdestillation bei 0.1 mbar und 134°C gereinigt. Man erhält ein leicht gelbliches Öl.

Ausbeute: 16.7 g (75.6 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.5180$

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2930$ w, 1738 m, 1687 s, 1618 m, 1585 s, 1566 m, 1486 m, 1422 m, 1395 m, 1380 m, 1367 m, 1322 m, 1258 s, 1195 s, 1147 m, 1071 s, 1029 m, 1008 s, 995 s, 838 m, 800 cm^{-1} s.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 1.18$ (t, 3H, CH₃), 3.89 (s, 2H, CH₂), 4.35 (q, 2H, CH₂), 7.56 (d, ³J = 9 Hz, 2H), 7.78 ppm (d, ³J = 9 Hz, 2H).

MS (70 eV):

m/z (%) = 274 (35), 272 (36), 185 (51), 184 (100), 183 (46), 182 (93), 121 (13).

C₁₁H₁₁O₃Br (270.9)

ber. C 48.73, H 4.06 ;
gef. C 49.88, H 4.44 .

5.1.3.2.2 4-Brombenzoylbernsteinsäurediethylester

4-Brombenzoylessigsäureethylester (16.74 g, 62 mmol) und Chloressigsäureethylester (6.6 mL, 62 mmol) werden in Aceton (70 mL) und Dimethoxyethan (30 mL) gelöst, und zusammen mit Kaliumcarbonat (9.8 g, 71 mmol) 24 Stunden bei 95°C unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man den gräulichen Rückstand ab und wäscht mit Isohexan (50 mL) nach. Das braune Filtrat

wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das verbleibende braune, zähflüssige Öl mittels Kugelrohrdestillation bei 0.025 mbar und 170°C gereinigt. Man erhält ein schwachgelbes Öl.

Ausbeute: 14.6 g (71.8 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.5012$

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2982$ w, 2938 w, 1728 s, 1686 s, 1585 m, 1484 m, 1465 m, 1445 m, 1396 m, 1370 m, 1326 m, 1259 m, 1207 m, 1173 s, 1096 m, 1070 m, 1026 m, 1009 m, 947 m, 838 m, 749 cm^{-1} m.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C):

$\delta = 1.18$ (m, 6H, CH_3), 3.05 (m, 2H, CH_2), 4.06 (m, 4H), 4.78 (t, 1H, CH), 7.60 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.85 ppm (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C):

$\delta = 14.1, 14.2, 33.4, 38.7, 49.7, 61.1, 61.3, 129.1, 130.5, 132.2, 135.0, 168.5, 171.4, 193.5$ ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 358 (1), 356 (1) [M^+], 313 (5), 311 (5), 285 (4), 283 (4), 186 (6), 185 (95), 184 (6), 183 (100), 157 (8), 155 (8).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Br}$ (356.9)

ber. C 50.44, H 4.76, Br 22.39 ;
gef. C 50.69, H 4.81, Br 22.54 .

5.1.3.2.3 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on

4-Brombenzoylbernsteinsäurediethylester (14.6 g, 44.4 mmol) und wasserfreies Ammoniumacetat (39.3 g, 510 mmol) werden 2 ½ Stunden bei 135°C in Eisessig (75 mL) unter Rückfluß gekocht und anschließend auf Eiswasser (200 mL) getropft. Dabei bildet sich ein maigrüner, voluminöser Niederschlag. Man filtriert den Niederschlag ab, läßt 24 Stunden an der Luft trocknen und kristallisiert aus wenig Ethanol um. Man erhält einen hellvioletten, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 6.28 g (45.3 %)

Schmelzpunkt: 230-233°C (Zers.)

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3175$ w, 3097 w, 2975 w, 2939 w, 1695 s, 1619 m, 1590 m, 1484 m, 1425 m, 1366 m, 1314 m, 1272 m, 1255 m, 1223 s, 1089 s, 1072 m, 1024 m, 1013 m, 957 m, 903 m, 864 m, 826 m, 815 cm^{-1} s.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.13 (t, 3H, CH₃), 3.44 (s, 2H, CH₂), 4.10 (q, 2H, CH₂),
7.45 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H), 7.59 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H),
8.20 ppm (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.4, 38.9, 60.4, 105.2, 125.3, 128.3, 130.4, 131.8, 150.1,
163.2, 177.0 ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 312 (15), 311 (85), 310 (16), 309 (87) [M⁺], 282 (33), 281 (10),
280 (32), 266 (32), 265 (10), 264 (33), 239 (63), 238 (100),
237 (66), 236 (93), 210 (29), 209 (11), 203 (30), 184 (21),
182 (22).

C₁₃H₁₂NO₃Br (309.9)

ber. C 50.34 , H 3.87 , N 4.52 , Br 25.78 ;
gef. C 50.39 , H 3.86 , N 4.63 , Br 25.97 .

5.1.3.3 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on**5.1.3.3.1 4-*tert*-Butylacetophenon ^[57]**

In eine Suspension von Aluminiumtrichlorid (17.5 g, 131 mmol) in 1,2-Dichlorethan (45 mL) werden unter Eiskühlung und Rühren Acetylchlorid (8.7 mL, 115 mmol) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird vorsichtig *tert*-Butylbenzol (16.9 mL, 109 mmol) zugetropft (Selbsterwärmung, Gasentwicklung), die Mischung wird 1 h nachgerührt und einen Tag stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wird auf 500 mL Eiswasser gegeben und der Niederschlag mit etwas konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) gewaschen, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser (je 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand im Vakuum bei 0.4 mbar und 136°C destilliert. Man erhält als Produkt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 16.9 g (87.9 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.5197$ (Lit.^[57]: 1.5200)

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3349 w, 3088 w, 2965 s, 2907 m, 2870 m, 1685 s, 1607 s, 1564 w,
1465 m, 1426 m, 1407 m, 1357 s, 1271 s, 1192 m, 1113 m, 957 m,
839 s, 600 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.36 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.59 (s, 3H, CH₃), 7.51 (d, ³J = 12.0 Hz, 2H),
7.92 ppm (d, ³J = 12.0 Hz, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 26.9, 31.6, 35.5, 125.9, 128.7, 135.0, 157.2, 198.1 ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 176 (16) [M⁺], 162 (12), 161 (100), 133 (10).

C₁₂H₁₆O (176.3)

ber. C 81.77, H 9.15 ;

gef. C 81.47, H 8.98 .

5.1.3.3.2 4-tert-Butylbenzoylessigsäureethylester

Unter Stickstoffatmosphäre wird Natriumhydrid (9.4 g, 0.24 mol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl) zweimal mit Hexan (je 50 mL) gewaschen und anschließend unter Rühren mit Toluol (400 mL) und Diethylcarbonat (22.6 mL, 184 mmol, 2.0 eqv.) versetzt. Die Mischung wird 15 Stunden bei 130°C refluxiert. Vor Eintritt der Rückfluß-kondensation wird langsam eine Lösung von frisch hergestelltem 4-tert-Butyl-acetophenon (16.5 g, 94 mmol) in Toluol (50 mL) zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Eisessig (60 mL) auf die braune Reaktionslösung gegeben, wobei ein orangefarbener Niederschlag entsteht, anschließend wird dieser Ansatz auf eine Mischung aus Eis (500 mL) und konzentrierter Salzsäure (30 mL) gegeben. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Chloroform (je 30 mL) gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden je einmal mit kaltem Wasser (je 50 mL), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das zurück-bleibende braune Öl wird vorsichtig durch Kugelrohrdestillation bei 0.2 mbar und 137°C gereinigt. Man erhält ein leicht gelbliches Öl.

Ausbeute: 19.3 g (82.8 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.5123$

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 2964 s, 2906 m, 2871 m, 1744 s, 1687 s, 1622 m, 1606 m, 1565 w, 1513 w, 1465 m, 1425 m, 1408 m, 1366 m, 1323 m, 1269 s, 1194 s, 1147 m, 1110 m, 1035 m, 998 m, 847 m, 758 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.18 (t, ³J = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.89 (s, 2H, CH₂), 4.35 (q, ³J = 1.2 Hz, 2H, CH₂), 7.40 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H), 7.82 ppm (d, ³J = 8.7 Hz, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.5, 31.4, 35.6, 46.3, 61.8, 126.3, 128.7, 133.9, 158.0, 168.0, 192.5 ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 248 (6) [M^+], 233 (22), 217 (10), 187 (19), 176 (12), 162 (11),
161 (100), 145 (13).

C₁₅H₂₀O₃ (248.3)

ber. C 72.55 , H 8.12 ;

gef. C 64.48 , H 7.34 .

5.1.3.3.3 4-tert-Butylbenzoylbernsteinsäurediethylester

4-tert-Butylbenzoylessigsäureethylester (19.0 g, 75 mmol), Chloressigsäureethylester (9.8 mL, 92 mmol), Aceton (70.0 mL), Dimethoxyethan (33.1 mL) und Kaliumcarbonat (12.0 g) werden 22 Stunden bei 95°C refluxiert. Der gräuliche Rückstand (Carbonat) wird abfiltriert und mit Hexan (50 mL) gewaschen, das braune Filtrat wird eingengt, man erhält ein braunes Öl, welches durch Kugelrohrdestillation bei 0.2 mbar und 170°C gereinigt wird.

Ausbeute: 21.8 g (85.5 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.4983$

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 2965$ s, 2912 m, 2871 m, 2597 w, 1737 s, 1686 s, 1605 m, 1465 m,
1368 m, 1270 s, 1177 s, 1030 s, 954 m, 855 cm^{-1} m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 1.20$ (m, 6H, CH₃), 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.04 (m, 2H, CH₂),
4.14 (m, 4H, CH₂), 4.85 (t, 1H, CH), 7.49 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H),
7.99 ppm (d, ³J = 9.0 Hz, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 14.3, 14.4, 31.2, 33.7, 35.5, 49.9, 61.3, 62.1, 126.0, 128.9, 133.7,$
157.8, 169.2, 171.6, 194.1 ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 334 (1) [M^+], 319 (2), 289 (4), 245 (4), 173 (1), 162 (9),
161 (100), 147 (3), 145 (2).

C₁₉H₂₆O₅ (334.4)

ber. C 68.24 , H 7.84 ;

gef. C 68.51 , H 8.14 .

5.1.3.3.4 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on

4-*tert*-Butylbenzoylbernsteinsäurediethylester (21.6 g, 65 mmol) und Ammoniumacetat (19.9 g, 259 mmol) werden 16 Stunden bei 135°C in Eisessig (55 mL) unter Rückfluß gekocht und anschließend auf Eiswasser (600 mL) gegeben. Es entstehen ein gelblich grüner Niederschlag und ein dunkler öliger Rückstand, der abgetrennt wird und nach 1.5 h Altern ebenfalls einen grünen Feststoff ergibt. Die Rückstände werden separat vom Filtrat getrennt, mit Wasser (500 mL) gewaschen und bei 100°C 48 h getrocknet, wodurch sich die Farbe nach Dunkelgrün ändert. Die Substanzen weisen beide unterschiedliche Schmelzpunkte auf (127° bzw. 80°C), zeigen sich jedoch aus der Analytik als gleich und werden daher vereint. Durch chromatographische Trennung über Kieselgel mit Dichlormethan mittels einer Säule von 80.0 cm Länge und 4.0 cm Durchmesser läßt sich das gewünschte Produkt in der vierten Fraktion in akzeptabler Reinheit separieren, indem es mit einer Dichlormethan-Eisessig-Mischung (10:1) von der Säule eluiert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen für 48 h bei 120°C erhält man einen olivgrünen, metallisch glänzenden Feststoff.

Ausbeute: 8.75 g (47.2 %)

Schmelzpunkt: 127 °C

R_F-Wert (in Chloroform/Eisessig 10:1): 0.01

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3172 s, 3103 m, 2963 s, 2930 m, 2905 m, 2889 m, 1919 w,
1726 s, 1700 s, 1605 s, 1516 m, 1463 m, 1433 s, 1367 m, 1251 m,
1221 s, 1089 s, 1024 m, 955 m, 839 m, 761 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.13 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 1.27 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.58 (s, breit, 1H, NH), 3.44 (s, 2H, CH₂), 4.10 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 7.41 (d, ³J = 9.0 Hz, 2H), 7.47 ppm (d, ³J = 9.0 Hz, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 17.0, 34.0, 37.8, 41.4, 52.4, 62.8, 106.7, 128.1, 131.2, 154.0,
156.9, 166.1, 180.0 ppm.

UV/Vis (CDCl₃):

λ_{max} = 567 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 288 (14), 287 (69) [M⁺], 272 (30), 258 (23), 242 (26), 226 (14),
216 (11), 215 (65), 214 (100), 200 (27), 199 (16), 161 (36),
144 (11).

C₁₇H₂₁O₃N (287.4)

ber. C 71.05 , H 7.36 , N 4.87 ;
gef. C 71.26 , H 7.71 , N 4.00 .

5.1.3.4 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrrolin-2-on

5.1.3.4.1 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoylessigsäureethylester ^[58]

Unter Stickstoffatmosphäre wird Natriumhydrid (2.2 g, 60 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl) zweimal mit *n*-Hexan (je 15 mL) gewaschen und sodann trockenes Dimethoxyethan (20 mL) und 4-*N,N*-Dimethylaminoacetophenon (2.14 g, 13.1 mmol) hinzugegeben. Die vorliegende Reaktionsmischung wird bis zum Sieden erhitzt und vorsichtig mit Diethylcarbonat (3.87 mL, 31.8 mmol) tropfenweise versetzt. Es findet sofort eine exotherme Reaktion mit heftiger Gasentwicklung statt. Kommt es zu einer zu einer starken Wärmetönung, muß das Heizbad kurzfristig entfernt werden. Nach erfolgter Zugabe des Diethylcarbonats hat sich die Reaktionsmischung von Bläßgelb nach Rotbraun verfärbt. Es wird zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Um überschüssiges Natriumhydrid zu vernichten, wird abs. Ethanol (10 mL) hinzugegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das nun braun gefärbte Reaktionsgemisch wird auf halbkonz. Salzsäure (200 mL) gegossen und abermals 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das ausfallende Produkt wird gesammelt und aus Ethanol/Isohexan umkristallisiert. Man erhält einen gelbgrünen schuppigen Feststoff.

Ausbeute: 1.2 g (38.9 %)

Schmelzpunkt: 92 °C (Lit.^[58]: 92°C)

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2984 w, 2923 m, 2853 w, 1739 s, 1660 s, 1591 s, 1546 m, 1524 m, 1479 w, 1446 m, 1408 m, 1365 m, 1326 m, 1274 m, 1225 s, 1187 w, 1170 w, 1139 m, 1128 w, 1093 m, 1061 w, 1031 m, 1006 m, 985 w, 923 m, 840 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.23 (t, 3H, CH₃), 3.15 (s, 6H, (CH₃)₂N-), 3.95 (s, 2H, CH₂)
4.20 (q, 2H, CH₂), 6.75 (d, 2H, ³J = 9 Hz, arom. *o*-H Me₂N-),
7.86 ppm (d, 2H, ³J = 9 Hz, arom. *o*-H CO-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 17.1, 26.4, 40.4, 45.6, 111.0, 125.8, 130.9, 153.8, 162.8, 194.8 ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 234 (20) [M⁺], 189 (5), 148 (100), 132 (4), 120 (5), 119 (5),
118 (5), 105 (7), 104 (4).

C₁₃H₁₇NO₃ (235.1)

ber. C 66.38 , H 7.23 , N 5.96 ;
gef. C 66.69 , H 7.24 , N 5.80 .

5.1.3.4.2 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoylbernsteinsäurediethylester

4-*N,N*-Dimethylaminobenzoylessigsäureethylester (10.8 g, 45.9 mmol), Chloressigsäureethylester (6.0 mL, 56.4 mmol), Kaliumcarbonat (7.4 g, 53.5 mmol), Aceton (43 mL) und Dimethoxyethan (20 mL) werden 22 Stunden bei 95°C refluxiert. Es fällt ein gräulicher Niederschlag aus, der abfiltriert und mit *n*-Hexan (etwa 100 mL) gewaschen wird. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer soweit wie möglich eingengt. Das erhältliche goldbraune Öl wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt umgesetzt (eine mehrmals durchgeführte Kugelrohrdestillation mißlingt jeweils aufgrund starken Siedeverzuges).

Ausbeute: 13.7 g (92.8 %)

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3166 m, 3088 w, 2092 m, 1709 m, 1681 s, 1592 s, 1525 s, 1435 m, 1421 m, 1366 s, 1320 m, 1290 w, 1252 s, 1215 w, 1201 s, 1176 w, 1129 s, 1035 w, 1009 w, 958 w, 943 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.25 (m, 6H, CH₃), 2.89 (d, 2H, CH₂), 2.99 (s, 6H, (CH₃)₂N-), 4.07 (m, 4H, CH₂), 4.73 (m, 1H, CH), 6.53 (d, 2H, ³J = 9 Hz, arom. *o*-H Me₂N-), 7.88 ppm (d, 2H, ³J = 9 Hz, arom. *o*-H CO-).

MS (70 eV):

m/z [%] = 322 (2), 321 (10) [M⁺], 275 (7), 247 (4), 148 (100).

5.1.3.4.3 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)-pyrrolin-2-on

4-*N,N*-Dimethylamino-benzoylbernsteinsäurediethylester (12.6 g, 39.3 mmol) wird mit trockenem Ammoniumacetat (12.6 g, 160 mmol) in Eisessig (35 mL) 16 Stunden auf 135 °C unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird auf 400 mL Eiswasser gegossen, wobei ein olivgrüner Niederschlag ausflockt. Der Niederschlag wird abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank bei 90 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Chloroform/Methanol Mischung (15:1) aufgereinigt. Das Eluat der dritten Fraktion enthält das Produkt, das nach Entfernung des Laufmittels am Rotationsverdampfer und erneuter Aufbewahrung über Nacht im Trockenschrank bei 90°C als malachitglänzender Feststoff in akzeptabler Reinheit erhalten wird.

Ausbeute: 6.7 g (62.1 %)

Schmelzpunkt: 171 °C

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3165 w, 3089 m, 2977 w, 2900 w, 1680 s, 1592 s, 1522 s, 1435 m, 1421 m, 1364 m, 1320 m, 1251 s, 1198 s, 1129 m, 1082 s, 942 cm⁻¹ s.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.17 (t, 3H, CH₃), 2.96 (s, 6H, (CH₃)₂N-), 3.42 (s, 2H, CH₂)
4.08 (q, 2H, CH₂), 6.70 (d, 2H, ³J = 9 Hz), 7.51 ppm (d, 2H, ³J = 9 Hz), 8.26 ppm (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 15.1, 39.5, 40.8, 60.4, 101.8, 124.6, 128.3, 130.4, 131.6, 152.5, 164.4, 177.9 ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 275 (19), 274 (89) [M⁺], 273 (5), 246 (10), 245 (24), 229 (20), 202 (48), 201 (100), 200 (7), 174 (13), 173 (21), 148 (40).

C₁₅H₁₈N₂O₃ (274.2)

ber. C 65.68, H 6.56, N 10.21 ;
gef. C 63.77, H 6.28, N 8.73 .

5.1.3.5 N-Hexyl-4-ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on**Variante A: direkte N-Alkylierung des α -Pyrrolinons** ^[60]

4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (0.5 g, 2 mmol), Kaliumiodid (55 mg, 0.3 mmol) und Kaliumcarbonat (0.23 g, 1.7 mmol) in trockenem DMF (20 mL) gelöst und anschließend mit 1-Bromhexan (0.35 mL, 2.5 mmol) versetzt. Der Ansatz wird stufenweise innerhalb von einer Stunde auf 130°C erwärmt. Nach längerem Heizen über 100°C vertieft sich die Farbe des Reaktionsgemisches dabei von Goldbraun nach Dunkelbraun. Der Ansatz wird eine weitere Stunde auf 130°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produktgemisch wird dann in Eiswasser (100 mL) unter Rühren gestürzt, dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert und zweimal mit Wasser (je 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt anschließend säulenchromatographisch über Kieselgel mit einer Mischung aus Isohexan/Ethylacetat (1:1) gereinigt. Man erhält das Produkt aus dem Eluat der zweiten Fraktion in zufriedenstellender Reinheit als blaß-gelben Feststoff.

Ausbeute: 20 mg (2.9 %)

Variante B: Aufbau aus dem Bernsteinsäurediethylester nach W.O. Emery ^[26]

1-Aminohexan (24 mL, 180 mmol) wird unter Eiskühlung innerhalb von 40 Minuten zu Eisessig (25 mL) beigemischt. Anschließend wird 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester (5.0 g, 18 mmol) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung dann über Nacht bei 130°C unter Rückfluß erhitzt. Die nun braunschwarze Mischung wird in 500 g Eiswasser (500 mL) überführt, dreimal mit Ethylacetat (je 150 mL) extrahiert und die organische Phase nacheinander mit Wasser (200 mL), zweimal mit

gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (je 200 mL) und mit ges. Kochsalz-Lösung (200 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das zähflüssige braunschwarze Öl mittels Kugelrohrdestillation (0.25 mbar, 160-170°C) gereinigt. Nach einer weiteren Kugelrohrdestillation (0.96 mbar, 230-240°C) resultiert als gewünschtes Produkt ein honigfarbenes Öl.

Ausbeute: 2.9 g (51.7 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.4968$

R_F-Wert (Kieselgel, Ethylacetat/Isohexan 1:1): 0.80

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3052$ w, 2920 w, 1699 m, 1658 s, 1624 m, 1581 s, 1502 w, 1487 m, 1432 m, 1375 m, 1354 s, 1284 w, 1268 w, 1236 s, 1190 w, 1177 m, 1137 w, 1115 m, 1074 m, 1069 m, 1024 m, 1001 w, 950 w, 926 w, 886 s, 845 cm^{-1} s.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 0.72$ (t, 3H, N-C₅H₁₀-CH₃), 0.95 (t, 3H, CH₃-CH₂-O), 3.44 (s, 2H, CH₂), 1.04 -1.33 (m, 8H, N-CH₂-C₄H₈-CH₃), 3.24 (t, 2H, N-CH₂), 3.38 (s, 2H, CO-CH₂), 3.92 (q, 2H, CH₂-O-CO), 7.24 (m, 3H), 7.59 ppm (m, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 14.1, 14.2, 22.5, 26.3, 28.8, 31.2, 37.3, 41.0, 59.5, 105.5, 128.9, 129.0, 129.7, 130.4, 155.4, 163.4, 176.2$ ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 315 (7) [M⁺], 314 (6), 245 (3), 244 (6), 243 (5), 242 (11), 232 (15), 231 (98), 230 (11), 202 (29), 186 (44), 172 (5), 159 (68), 158 (100), 157 (6), 156 (6), 131 (14), 130 (59), 129 (15), 115 (19), 105 (32), 104 (47), 103 (15).

C₁₉H₂₅NO₃ (315.4)

ber. C 72.35 , H 7.99 , N 4.44 ;
gef. C 71.91 , H 8.03 , N 4.56 .

5.1.3.6 Versuch der Darstellung von 4-Iodbenzoylessig-säureethylester

Unter Stickstoffatmosphäre wird Natriumhydrid (15.3 g, 0.4 mol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl) zweimal mit Isohexan (je 90 mL) gewaschen und anschließend unter Rühren mit Toluol (700 mL) und Diethylcarbonat (40.0 mL, 328 mmol, 2 eq) versetzt. Vor Eintritt der Rückflußkondensation wird langsam eine Lösung von 4-Iodaceto-phenon (40.3 g, 164 mmol) in Toluol (100 mL) zugetropft. Es wird 18 Stunden bei 120°C unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Eisessig

(100 mL) auf die bräunliche Reaktionslösung gegeben, wobei ein bräunlich- oranger Niederschlag ausfällt. Die Reaktionsmischung wird sodann auf ein Gemisch aus Eis (850 mL) und konzentrierter Salzsäure (50 mL) gegeben. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase dreimal mit Chloroform (je 80 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser (je 80 mL), zweimal mit gesättigter Ammoniumcarbonatlösung (je 80 mL) und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung (je 85 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das orange-braune Öl wird mittels Kugelrohrdestillation (0.03 mbar, 150°C) gereinigt. Es wird ein blaß-gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 21.8 g (Rohprodukt)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.99 - 1.18 (m, CH₃), 3.30 (q, 1H), 3.76 (s, 3H), 4.02 (m, 4H), 7.28 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.64 ppm (d, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.5, 14.7, 15.7, 22.2, 23.1, 27.5, 30.1, 32.3, 33.1, 46.2, 60.8, 61.9, 64.4, 66.2, 88.1, 98.4, 102.3, 128.3, 130.2, 130.6, 133.3, 135.7, 138.5, 166.4, 170.6, 173.4, 192.2 ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 320 (35), 276 (3) [M⁺], 248 (11), 246 (11), 231 (67), 230 (100), 203 (13), 104 (43), 103 (49).

Nach den obig vorliegenden spektroskopischen Daten liegen zusätzlich zahlreiche Signale vor, die nicht für das gewünschte Produkt zu erwarten sind.

Aus diesem Grund wird das vorliegende Substanzgemisch einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit einem Gemisch aus Isohexan und Diethylether (1:1) unterzogen, wobei die Glassäule, sowie die Auffangkolben vorsichtshalber mit Alufolie umwickelt werden.

Es zeigt sich jedoch, daß die NMR-Spektren nach der säulenchromatographischen Reinigung noch mehr Signale von etwaigen Nebenprodukten enthalten, als vorher. Es läßt sich somit kein reines Produkt isolieren.

5.1.3.7 Versuch der Darstellung von 4-Iodbenzoylbernsteinsäurediethylester ^[56]

Eine Mischung aus 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester (5.0 g, 18 mmol), Iod (6.8 g, 27 mmol, 1.5 eqv.) und Kupfer(II)acetat (3.9 g, 21 mmol, 1.2 eqv.) wird in Essigsäure (150 mL) und Ethylacetat (150 mL) gelöst. Die Mischung wird 20 Stunden auf 80°C erhitzt. Die ursprünglich tief blaue Reaktionslösung wird hierbei tief grün, es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung abgesaugt wird. Das Filtrat wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung neutralisiert (600 mL) und zweimal mit Diethylether (je 250 mL) extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden jeweils zweimal mit Natriumthio-sulfatlösung (250 mL) und Wasser (250 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird als goldbraunes Öl, und nach den vorliegenden NMR-Spektren zu etwa gleichen Teilen als Gemisch aus 4-Iodobenzoylbernsteinsäurediethylester und 2-Benzoylbernsteinsäurediethylester, erhalten.

Ausbeute: 4.3 g (Rohprodukt)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.06 (t, 3H, CH₃), 1.18 (t, 3H, CH₃), 1.97 (m, 2H), 2.95 (m, 2H, CH₂), 3.98 - 4.06 (m, 4H, O-CH₂), 4.78 (m, 1H), 7.36 (m, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.48 (m, 1H), 7.92 (d, 2H), 7.95 ppm (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.1, 14.5, 20.9, 33.6, 49.9, 60.6, 61.3, 61.5, 62.6, 97.1, 128.4, 128.8, 129.2, 129.5, 130.2, 133.8, 136.3, 169.0, 171.5, 172.2, 194.3 ppm.

Nach Reinigung durch Säulenchromatographie - diese wird über Kieselgel und einer Mischung aus gleichen Teilen Isohexan und Diethylether, sowie vorsichtshalber mit einer Umwicklung der Glassäule aus Alufolie, durchgeführt - konnten jedoch die Signale des 4-Iodobenzoylbernsteinsäurediethylesters in keiner Fraktion angereichert werden. Die NMR Spektren gleichen vielmehr denjenigen des eingesetzten Edukts. Es läßt sich somit kein reines Produkt isolieren.

5.1.4 Darstellung funktionalisierter Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide

5.1.4.1 N-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

5.1.4.1.1 Perylen-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäurekaliumsalz ^[97]

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid (5.0 g, 12.8 mmol) werden mit Kaliumhydroxid (Flocken, 85 proz., 20.0 g, 0.35 mol) in Wasser (500 mL) gelöst und 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Zu der tannengrün fluoreszierenden Lösung wird über den Rückflußkühler Eisessig (25 mL) getropft, dabei entsteht an der Eintropfstelle ein anfangs leuchtend oranger Niederschlag, der sich schwarzbraun färbt. Sobald die wäßrige Phase nunmehr eine schwache Fluoreszenz aufweist, wird erneut 1 Stunde refluxiert. Das schwarzbraune Produkt wird nach Abkühlen über eine D4-Glasfritte abgesaugt, mit Wasser (150 mL) gewaschen und abermals in Wasser (500 mL) aufgekocht, abgesaugt, mit Wasser (100 mL) und Methanol (100 mL) gewaschen und 24 Stunden bei 110°C getrocknet. Man erhält einen maronfarbenen Feststoff.

Ausbeute: 5.5 g (95.9 %, Lit.^[98]: 95%)

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3434 s, 3092 w, 3072 w, 1761 s, 1725 s, 1595 s, 1580 m, 1509 w, 1378 m, 1316 m, 1302 m, 1152 m, 1008 m, 810 m, 741 m cm⁻¹.

C₂₄H₉O₇K (448.4)

ber. C 69.29 , H 2.02 ;

gef. C 63.39 , H 2.31 .

5.1.4.1.2 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid ^[97]

In eine bei 0°C gekühlte Ammoniaklösung (70 mL, 2 M) werden nach und nach Perylen-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäure-kaliumsalz (5.0 g, 11.2 mmol) suspendiert und auf 90°C erhitzt. Dabei entsteht ein brauner, fester Niederschlag in einer grün fluoreszierenden Lösung, der mit Wasser (50 mL) versetzt wird.

Nach zweistündigem Rühren bei 90°C wird gesättigte Kaliumcarbonatlösung (30 g) in die tiefrote Suspension eingebracht. Es wird bei unveränderter Temperatur eine weitere Stunde gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das rotbraune Rohprodukt wird durch Filtration über eine D4-Glasfritte von seinem gelblich grün fluoreszierendem Filtrat abgetrennt, mit Kaliumcarbonatlösung (50 mL, 2 proz.) gewaschen, bis das Filtrat farblos nachläuft, und bei 95°C in KOH-Lösung (550 mL, 10 proz.) aufgelöst. Das entstandene Nebenprodukt, Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.9 g), wird heiß abfiltriert. Aus dem heißen Filtrat wird das schwarzbraune Produkt mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser (100 mL) gewaschen und 24 h bei 110°C getrocknet.

Ausbeute: 3.4 g (77.9 %, Lit.^[98]: 85%)

Schmelzpunkt: > 250°C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3444 m, 3050 w, 2852 w, 1779 m, 1757 m, 1727 m, 1686 s, 1593 s, 1507 w, 1402 m, 1319 m, 1009 m, 809 m, 736 m cm⁻¹.

MS (70 eV):

m/z [%] = 392 (26), 391 (100) [M⁺], 348 (10), 347 (42), 320 (13), 319 (49), 262 (10), 248 (11), 159 (10), 124 (35).

C₂₄H₉O₅N (391.3)

ber. C 73.66 , H 2.30 , N 3.58 ;

gef. C 68.54 , H 2.63 , N 3.34 .

5.1.4.1.3 *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ^[97]

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (3.0 g, 7.7 mmol) werden mit 7-Aminotridecan (3.6 g, 18.0 mmol) und Imidazol (10 g) 3 Stunden unter Rückfluß auf 140°C erhitzt. Die Suspension wird mit 100 mL einer Salzsäure (2M)-Eisessig-Mischung (1:1) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der dunkelrote Farbstoff über eine D4-Glasfritte abfiltriert und 20 Stunden bei 110°C getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt geteilt und über je eine Säule von 80 cm Länge und 4.0 cm Durchmesser über Kieselgel chromatographiert.

Dabei werden die ersten beiden Fraktionen mit reinem Chloroform abgetrennt und das *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid als dritte Fraktion mit einem Chloroform-Eisessig-Gemisch (10:1) eluiert. Das Eluat wird eingengt und mit Methanol (200 mL) versetzt. Der ausfallende rotbraune Farbstoff wird abfiltriert und 2 Tage bei 110°C getrocknet.

Ausbeute: 2.4 g (55.0 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_F-Wert (in Chloroform/Eisessig 10:1): 0.85

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3065 m, 2956 m, 2926 m, 2856 m, 1696 s, 1660 s, 1594 s,
1437 m, 1403 m, 1374 m, 1344 s, 1273 m, 1247 m, 1176 m, 811 m,
738 w, 655 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.83 (t, 6H, CH₃), 1.24 (m, 16H, CH₂), 1.87 (m, 2H, CH-CH₂),
2.25 (m, 2H, CH-CH₂), 5.19 (m, 1H, N-CH), 8.64 (m, 8H, Perylen),
8.83 ppm (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 54.9, 122.9, 123.4, 124.3,
126.4, 126.9, 129.5, 130.8, 131.2, 131.9, 134.2, 135.5, 163.0,
164.3 ppm.

UV/Vis (CDCl₃):

λ_{max} (*E_{rel.}*) = 458 (0.21), 489 (0.60), 525 nm (1.0).

Fluoreszenz (CDCl₃):

λ_{max} = 532 nm, 575, 619 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 572 (30) [M⁺], 392 (14), 390 (100), 373 (5), 374 (5), 345 (5),
319 (2), 302 (3), 274 (2), 248 (1).

C₃₇H₃₆N₂O₄ (572.1)

ber. C 77.62 , H 6.29 , N 4.90 ;
gef. C 77.29 , H 6.66 , N 4.91 .

5.1.4.2 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid)

5.1.4.2.1 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-monoanhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) ^[99]

N,N'-Di-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebismid (1.9 g, 2.5 mmol) wird in *tert*-Butanol (60 ml) auf 100°C erwärmt und nach Zugabe von Kaliumhydroxid (Pulver, 85 proz., 0.6 g, 10.6 mmol) exakt 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Verseifung wird durch Zugabe von Eisessig (100 ml) und Salzsäure (2 M, 100 ml) gestoppt. Der dadurch entstehende rostrote Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Abzug an der Luft getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel, wobei zunächst nicht umgesetztes Edukt sowie als Nebenprodukt in geringer Menge entstandenes Perylenlactamimid mit Chloroform als Laufmittel entfernt wird. Man erhält das Produkt als dunkelroten Feststoff durch Elution mit einer Chloroform/Eisessig-Mischung (10:1).

Ausbeute: 1.07 g (74.8 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3435 s, 2926 m, 2856 m, 1769 m, 1730 m, 1657 m, 1595 m,
1321 s-m, 1249 m, 810 m, 738 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.82 (t, 6H, CH₃), 1.24 (m, 16H, CH₂), 1.87 (m, 2H, CH-CH₂),
2.25 (m, 2H, CH-CH₂), 5.19 (m, 1H, N-CH), 8.66 (m, 8H, Perylen),
8.83 ppm (s, breit, 1H, NH).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.0, 22.6, 26.9, 31.8, 32.4, 54.9, 119.2, 123.2, 123.9,
126.6, 126.7, 129.5, 131.2, 131.9, 133.6, 136.5, 159.9 ppm.

UV/Vis (CDCl₃):

λ_{max} (*E_{rel.}*) = 456 (0.29), 486 (0.65), 522 nm (1.0).

Fluoreszenz (CDCl₃):

λ_{max} = 528, 570 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 573 (32) [M⁺], 556 (4), 405 (2), 404 (3), 394 (6), 391 (100), 374 (9),
347 (14), 319 (13), 274 (6), 248 (3).

C₃₇H₃₅NO₅ (573.1)

ber. C 77.47, H 6.12, N 2.52 ;

gef. C 77.59, H 6.13, N 2.35 .

5.1.4.2.2 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) ^[100]

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-monoanhydrid-9,10-(1-hexylheptylimid) (0.43 g, 0.74 mmol), Allylamin (0.1 mL, 2 mmol) und eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat werden zusammen mit Imidazol (3.3 g) vorgelegt und unter Rühren bei 140°C 4 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit einer Mischung aus Eisessig und verdünnter Salzsäure (80 mL, 1:1) versetzt. Hierbei steigen kurzfristig weiße Nebel auf. Der ausfallende rote Feststoff wird abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und anschließend 20 Stunden im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Das Rohprodukt wird über Kieselgel mit Dichlormethan säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält einen hellroten Feststoff.

Ausbeute: 0.34 g (74.3 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_F-Wert (Kieselgel, Chloroform/Ethanol 30:1): 0.60

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2954 m, 2926 s, 2856 m, 1770 w, 1698 s, 1659 s, 1595 s, 1578 m, 1506 w, 1482 w, 1456 w, 1436 m, 1404 m, 1376 m, 1345 s, 1251 m, 1216 w, 1193 w, 1174 m, 1156 w, 1125 w, 1106 w, 997 w, 930 w, 852 w, 810 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.83 (t, 6H, CH₃), 1.21 - 1.37 (m, 16H, CH₂), 1.88 (m, 2H, α -CH₂), 2.25 (m, 2H, α -CH₂), 4.83 (d, 2H, N-CH₂), 5.19 (m, 1H, N-CH), 5.25 (m, 1H, CH_{2,olefin.}), 5.37 (m, 1H, CH_{2,olefin.}), 6.02 (m, 1H, CH_{olefin.}), 8.55-8.66 ppm (m, 8H, Perylen).

UV/Vis (CDCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 458 (18370), 489 (48440), 525 nm (79350).

Fluoreszenz (CDCl₃):

λ_{max} = 535, 579 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, λ_{exc} = 487 nm, c = 2.915·10⁻⁶ mol/L, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00

MS (70 eV) :

m/z (%) = 614 (5), 613 (19), 612 (44) [M⁺], 595 (9), 528 (4), 444 (6), 443 (5), 433 (5), 432 (22), 431 (72), 430 (100), 429 (11), 417 (4), 416 (22), 415 (55), 414 (8), 413 (14), 370 (6), 345 (5).

HRMS (C₄₀H₄₀N₂O₄): Ber. m/z : 612.625;
Gef. m/z : 612.299.
 Δ = 0.326.

5.1.5 Darstellung funktionalisierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]-pyrrole

5.1.5.1 Darstellung unsymmetrisch substituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]-pyrrole ^[15]

5.1.5.1.1 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“)

Unter Stickstoff werden *tert*-Amylalkohol (25 ml) und Natrium (0.43 g, 18.8 mmol) vorgelegt. Es wird unter Rückfluß erhitzt, wobei die Ölbadtemperatur auf 130°C eingestellt wird. Sobald das Natrium anfängt zu schmelzen, setzt die Umsetzung zum Amylat ein, welches durch die Entwicklung von Wasserstoffgas angezeigt wird. Hierbei wird der Ansatz unter maximaler Intensität gerührt. Nach 3 Stunden hat das Natrium vollständig abreagiert. Sodann wird für eine exakte Dosierung direkt mittels einer 1 ml Pipette Benzonitril (0.45 ml, 4.6 mmol) zur Amylat-Lösung gegeben. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2½ Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (0.98 g, 4.6 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Es bildet sich sehr rasch ein tief roter Niederschlag. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, über Nacht stehen, und schlämmt sodann den tief roten Niederschlag durch Zusatz von 50 mL eines Methanol-Wasser-Gemisches (1:1) unter starkem Rühren auf. Das intensiv rote Produktgemisch wird hierbei insgesamt 4 Stunden auf 85°C erwärmt. Es resultiert ein rotes Pigment, das abgesaugt und nacheinander mit je 50 ml Wasser und Methanol gewaschen wird. Man erhält nach Trocknen über Nacht bei 100°C im Trockenschrank einen leuchtend roten Farbstoff.

Ausbeute: 0.88 g (71 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3140 m, 3055 m, 2988 m, 2871 m, 1639 s, 1609 s, 1455 s,
1203 m, 1144 m, 813 s, 769 m, 682 m, 661 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25°C):

δ = 7.58 (m, 6H, Phenyl), 8.46 (m, 4H, Phenyl), 11.35 ppm (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25°C):

δ = 108.2, 109.1, 126.3, 128.9, 130.0, 142.2, 161.1 ppm.

UV/Vis (DMSO) :

λ_{max} ($E_{rel.}$) = 472 (0.75), 506 nm (1.0).

Fluoreszenz (DMSO):

λ_{max} = 516, 554 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 288 (100), 260 (3), 232 (3), 189 (1), 157 (4), 129 (4), 104 (5).

C₁₈H₁₀N₂O₂ (286.3)

ber. C 74.99 , H 4.20 , N 9.72 ;

gef. C 74.68 , H 4.21 , N 9.61 .

5.1.5.1.2 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.48 g, 21.0 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-Brombenzonnitril (0.76 g, 4.2 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2½ Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (0.97 g, 4.2 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Es bildet sich sehr rasch ein kirschroter Niederschlag. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.1.1. Man erhält einen roten Farbstoff.

Ausbeute: 1.0 g (65.4 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3435 w, 3144 m, 3056 m, 1642 s, 1606 s, 1494 m, 1456 m,
1198 m, 1144 m, 1073 m, 1009 m, 815 m, 701 m, 686 cm⁻¹ m.

UV/Vis (DMSO):

λ_{max} (ϵ) = 477 (25660), 512 nm (34830).

Fluoreszenz (DMSO):

λ_{max} = 522, 562 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, λ_{exc} = 441 nm, c = 1.811·10⁻⁶ mol/L,
Referenz: PTCTME mit Φ = 1.00): 0.96**

MS (70 eV) :

m/z (%) = 369 (19), 368 (96), 367 (31), 366 (100) [M⁺], 365 (10), 340 (3),
338 (3), 289 (2), 288 (9), 287 (5), 235 (4), 232 (2), 231 (3), 229 (2),
184 (9), 183 (7), 182 (4), 157 (6), 156 (2), 155 (4), 105 (3),
104 (10), 103 (5), 102 (6).

C₁₈H₁₁N₂O₂Br (366.2)

ber. C 58.87 , H 3.00 , N 7.63 ;

gef. C 58.75 , H 3.26 , N 7.57 .

5.1.5.1.3 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.23 g, 9.9 mmol) und *tert*-Amylalkohol (20 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-Iodbenzonnitril (0.3 g, 1.3 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2½ Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (0.3 g, 1.3 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Es bildet sich sehr rasch ein himbeerroter Niederschlag. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.1.1. Man erhält einen roten Farbstoff.

Ausbeute: 0.18 g (32.6 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3135 w, 3152 m, 1642 s, 1609 s, 1490 m, 1455 m, 1438 m,
1197 m, 1145 m, 1004 m, 815 m, 734 m, 688 m, 662 m, 629 cm⁻¹ m.

UV/Vis (DMSO):

$\lambda_{max} (\epsilon)$ = 479 (27160), 514 nm (36860).

Fluoreszenz (DMSO):

λ_{max} = 526, 567 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, λ_{exc} = 441 nm, c = 1.983·10⁻⁶ mol/L, Referenz: PTCTME mit Φ = 1.00): 0.91

MS (70 eV) :

m/z (%) = 415 (19), 414 (100), 413 (5) [M⁺], 386 (2), 358 (2), 288 (4),
287 (6), 232 (2), 231 (2), 229 (3), 207 (6), 157 (3), 155 (2),
130 (2), 128 (3), 127 (2), 105 (2), 104 (5), 103 (4), 102 (3).

C₁₈H₁₁N₂O₂I (413.9)

ber. C 52.10 , H 2.42 , N 6.75 ;

gef. C 51.81 , H 2.48 , N 6.52 .

5.1.5.1.4 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4'-bromphenyl)pyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.48 g, 21.0 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-Brombenzonnitril (0.76 g, 4.2 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2½ Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on (1.3 g, 4.2 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Es bildet sich sehr rasch ein blauroter Niederschlag. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester

wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.1.1. Man erhält einen hellroten Farbstoff.

Ausbeute: 1.4 g (74 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3297 w, 3138 m, 3026 m, 2983 m, 2921 m, 2851 w, 1632 s, 1595 s, 1585 s, 1552 m, 1490 s, 1437 m, 1395 m, 1322 m, 1278 m, 1190 s, 1135 s, 1084 m, 1069 s, 1030 m, 1007 s, 953 m, 840 s, 825 s, 815 cm⁻¹ s.

UV/Vis (DMSO):

λ_{max} ($E_{rel.}$) = 486 (0.72), 517 nm (1.0).

Fluoreszenz (DMSO):

λ_{max} = 528, 571 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, λ_{exc} = 472 nm, c = $3.61 \cdot 10^{-6}$ mol/L, Referenz: PTCTME mit Φ = 1.00): 1.00

MS (70 eV) :

m/z (%) = 449 (9), 448 (48), 447 (20), 446 (100), 445 (13) [M⁺], 444 (44), 368 (4), 367 (4), 366 (5), 237 (6), 235 (8), 223 (4), 222 (6), 209 (5), 207 (5), 184 (11), 183 (6), 182 (9), 157 (4), 155 (4), 129 (10), 128 (10).

C₁₈H₁₀N₂O₂Br₂ (446.1)

ber. C 48.46 , H 2.26 , N 6.28 ;
gef. C 48.52 , H 2.68 , N 5.97 .

5.1.5.1.5 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-*tert*-butylphenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Variante A: Kondensation ausgehend von alkyliertem Aryllactamester

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.44 g, 19.1 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-Brombenzonitril (0.64 g, 3.5 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2 Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on (1.0 g, 3.5 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Es bildet sich sehr rasch ein roter Niederschlag. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.1.1. Man erhält einen erdbeerrotten Farbstoff.

Ausbeute: 0.6 g (40.7 %)

Variante B: Kondensation ausgehend von bromiertem Aryllactamester

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.42 g, 18.3 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-*tert*-Butylbenzonnitril (0.55 mL, 3.2 mmol) der Amylat-Lösung hinzugefügt. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2 Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on (1.0 g, 3.2 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Es bildet sich sehr rasch ein roter Niederschlag. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.1.1. Man erhält ebenso einen erdbeerrotten Farbstoff.

Ausbeute: 0.94 g (68.8 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3131 m, 3072 w, 3029 w, 2964 m, 2924 w, 2855 w, 1640 s, 1601 s, 1517 m, 1492 w, 1439 m, 1406 w, 1364 w, 1328 m, 1285 m, 1202 w, 1147 w, 1113 m, 1072 w, 1036 w, 1008 cm⁻¹ w.

UV/Vis (DMSO):

$\lambda_{max} (\epsilon)$ = 478 (16160), 517 nm (22230).

Fluoreszenz (DMSO):

λ_{max} = 525, 565 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, λ_{exc} = 472 nm, c = 3.305·10⁻⁶ mol/L,

Referenz: PTCTME mit Φ = 1.00): 1.00

MS (70 eV):

m/z (%) = 425 (22), 424 (98), 423 (24), 422 (100) [M⁺], 410 (7), 409 (30), 408 (9), 407 (31), 394 (5), 392 (5), 344 (5), 190 (15), 144 (4).

HRMS (C₂₂H₁₉N₂O₂Br): Ber. m/z : 422.264;
Gef. m/z : 422.062.
 Δ = 0.202.

5.1.5.1.6 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.45 g, 19.7 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 3,5-Di-*tert*-butylbenzonnitril (0.69 g, 3.2 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2 Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on (1.0 g, 3.2 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Es bildet sich anfangs ein braunroter Niederschlag, der schließlich kirschrot wird. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.1.1. Man erhält einen erdbeerrotten Farbstoff.

Ausbeute: 0.31 g (20 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3172 m, 2961 m, 2924 m, 2866 w, 1636 s, 1608 m, 1564 w, 1492 w, 1431 w, 1393 w, 1364 w, 1316 w, 1249 w, 1188 w, 1146 w, 1075 w, 1036 w, 1008 w, 884 w, 857 w, 832 w, 815 cm⁻¹ w.

UV/Vis (DMSO):

$\lambda_{max} (\epsilon)$ = 478 (13560), 513 nm (18520).

Fluoreszenz (DMSO):

λ_{max} = 525, 565 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, λ_{exc} = 472 nm, c = 3.121·10⁻⁶ mol/L, Referenz: PTCTME mit Φ = 1.00): 1.00

MS (70 eV):

m/z (%) = 481 (29), 480 (100), 479 (31), 478 (99) [M⁺], 400 (13), 218 (51), 200 (25), 165 (9) 151 (11), 149 (11), 137 (14), 125 (22).

HRMS (C₂₆H₂₇N₂O₂Br): Ber. m/z : 478.918;
Gef. m/z : 478.126.
 Δ = 0.792.

5.1.5.1.7 1,4-Dihydro-3-(4'-*tert*-butylphenyl)-6-(4'-iodphenyl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.42 g, 18.3 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-Iodbenzonnitril (0.79 g, 3.5 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2 Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on (1.0 g, 3.5 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Es bildet sich sehr rasch ein blauroter Niederschlag. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.1.1. Man erhält einen johannisbeerroten Farbstoff.

Ausbeute: 0.65 g (39.7 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3133 m, 3075 m, 3025 m, 2960 m, 2923 m, 2854 m, 1638 s, 1600 s, 1551 w, 1516 w, 1489 w, 1538 m, 1364 w, 1328 w, 1284 w, 1272 w, 1200 m, 1147 m, 1064 w, 1035 w, 1002 w, 844 w, 827 cm⁻¹ w.

UV/Vis (DMSO): $\lambda_{max} (\epsilon) = 481 (19260), 516 \text{ nm} (26400).$ **Fluoreszenz (DMSO):** $\lambda_{max} = 526, 569 \text{ nm}.$ **Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, $\lambda_{exc} = 441 \text{ nm}$, $c = 3.588 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$,
Referenz: PTCTME mit $\Phi = 1.00$): 1.00****MS (70 eV):** $m/z (\%) = 471 (29), 470 (100) [M^+], 456 (6), 455 (32), 344 (5), 343 (6),$
 $227 (3), 213 (11).$ **HRMS (C₂₂H₁₉N₂O₂):**Ber. m/z : 470.146;Gef. m/z : 470.048. $\Delta = 0.098.$ **5.1.5.1.8 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-(4'-N,N-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion**

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.40 g, 17.5 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (0.47 g, 3.2 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2 Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-bromphenyl)pyrrolin-2-on (1.0 g, 3.2 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Die zunächst weingelbe Lösung färbt sich hierbei blaurot. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.1.1. Bei der hierbei erfolgten Aufschlammung der Produktlösung im Methanol-Wasser-Gemisch über Nacht kommt es zur Ausfällung eines leuchtend roten Niederschlags. Nach dessen Isolierung erhält man einen dunkelvioletten Farbstoff.

Ausbeute: 5.0 mg (< 1.0 %)**Schmelzpunkt:** > 300 °C**IR (ATR):** $\tilde{\nu} = 3135 \text{ w}, 2952 \text{ m}, 2921 \text{ s}, 2852 \text{ s}, 1640 \text{ s}, 1598 \text{ s}, 1523 \text{ m}, 1491 \text{ w},$
 $1455 \text{ m}, 1369 \text{ w}, 1319 \text{ m}, 1205 \text{ w}, 1172 \text{ w}, 1147 \text{ w}, 1071 \text{ w}, 1037 \text{ w},$
 $1008 \text{ w}, 947 \text{ w}, 891 \text{ w}, 816 \text{ cm}^{-1} \text{ m}.$ **UV/Vis (DMSO):** $\lambda_{max} (\epsilon) = 519 (8255), 552 \text{ nm} (10410).$ **Fluoreszenz (DMSO):** $\lambda_{max} = 593 \text{ nm}.$

**Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, $\lambda_{exc} = 472 \text{ nm}$, $c = 6.468 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$,
Referenz: PTCTME mit $\phi = 1.00$): 1.00**

MS (70 eV):

m/z (%) = 412 (23), 411 (100), 410 (29), 409 (93)[M⁺], 366 (6), 331 (19),
205 (15), 204 (12), 183 (12), 181 (15).

HRMS (C₂₀H₁₆N₃O₂Br): Ber. m/z : 409.747;
Gef. m/z : 409.041.
 $\Delta = 0.706$.

5.1.5.1.9 Versuch der Umsetzung von 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on mit 4-*N,N*-Dimethylamino-benzonitril

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.44 g, 19.1 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (0.51 g, 3.5 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2 Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-*tert*-butylphenyl)pyrrolin-2-on (1.0 g, 3.5 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Die zunächst weingelbe Lösung färbt sich hierbei schwarzrot. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 15 Minuten unter Rückfluß gerührt. Die bei der analog zu 5.1.5.1.1 erfolgten Aufarbeitung erhältliche blaßrote Festsubstanz ergibt massenspektrometrische Daten, die, ausgenommen vom eingesetzten Benzonitril, nicht näher zugeordnet werden können. Es läßt sich somit kein Produkt identifizieren. Insbesondere wird keine Zielverbindung gefunden.

5.1.5.1.10 Versuch der Umsetzung von 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on mit 4,4'-Biphenyldinitril

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.49 g, 21.2 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4,4'-Biphenyldinitril (0.43 g, 2.1 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 2½ Stunden 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (0.97 g, 4.6 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Die zunächst milchtrübe Lösung färbt sich hierbei dunkelrot und wird schließlich tiefviolett. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 30 Minuten unter Rückfluß gerührt.

Die bei der analog zu 5.1.5.1.1 erfolgten Aufarbeitung erhältliche violette Festsubstanz, ist nach dem massenspektrometrischen Befund ein Pigmentgemisch aus geringem Anteil der gewünschten Verbindung 3,3'-(Biphenyl-4,4'-diyl)-1,1',4,4'-tetra-hydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion sowie dem überwiegenden Hauptprodukt 1,4-Dihydro-3-(4',4'-biphenylnitril)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-

1,4-dion. Eine dünnschichtchromatographische Trennung dieses Feststoffgemisches gelingt nicht, zumal die Substanz unlöslich in den gut solvatisierenden Lösungsmitteln Cyclohexanon und *N,N'*-Tetramethylharnstoff und sogar sehr schwerlöslich in Dimethylsulfoxid (DMSO) ist.

Ausbeute: 0.72 g

Schmelzpunkt: > 230 °C

UV/Vis (DMSO) :

λ_{max} ($E_{rel.}$) = 289 (0.59), 326 (0.66), 485 (0.80), 521 nm (1.0).

Fluoreszenz (DMSO):

λ_{max} = 540, 583 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 574 (15), 390 (34), 389 (100), 388 (17), 111 (12), 109 (12), 104 (16), 103 (17).

Um eine vollständige Kondensation des verwendeten Aryllactamesters mit den Nitrilgruppen des 4,4'-Biphenyldinitrils zu erreichen wird versucht, die vorliegende Festsubstanz erneut mit 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on unter den obigen Versuchsbedingungen umzusetzen.

Ansatz: Natrium (0.34 g, 14.9 mmol), *tert*-Amylalkohol (25 mL), violette Festsubstanz (0.7 g), 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (0.44 g, 1.9 mmol).

Die bei der analog zu 5.1.5.1.1 erfolgten Aufarbeitung erhältliche schwarzviolette Festsubstanz ergibt massenspektrometrische Daten, die nicht näher zugeordnet werden können. Es läßt sich somit kein gewünschtes Produkt isolieren.

5.1.5.1.11 Versuch der Umsetzung von 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on mit 4-Cyanphenylborsäure

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.28 g, 12.4 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-Cyanphenylborsäure (0.34 g, 2.3 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von einer Stunde 4-Ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on (0.49 g, 2.3 mmol) dreifach portioniert hinzugegeben. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich hierbei blutorange und wird schließlich violett. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 15 Minuten unter Rückfluß gerührt.

Die bei der analog zu 5.1.5.1.1 erfolgten Aufarbeitung erhältliche rote Festsubstanz ergibt analytische Daten, die identisch mit denen des 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dions („Ferrari-Rot“) sind.

Es läßt sich somit das gewünschte Produkt 1,4-Dihydro-3-(4'-borsäurephenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion nicht darstellen.

Ausbeute: 0.46 g (68.4 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25°C):

δ = 7.58 (m, 6H, Phenyl), 8.46 (m, 4H, Phenyl), 11.35 ppm (s, 2H, NH).

¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 25°C):

δ = 108.2, 109.1, 126.3, 128.9, 130.0, 142.2, 161.1 ppm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 289 (22), 288 (100), 287 (23) [M⁺], 260 (5), 232 (5), 189 (2),
157 (10), 129 (8), 104 (12).

5.1.5.2 Darstellung *N*-mono- und *N,N*-disubstituierter 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]-pyrrole ^[102]

5.1.5.2.1 *N*-Mono- und *N,N*-Dihexylierung von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Variante A^[15] : direkte Synthese von 2-*N*-Monohexyl-1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion aus dem vorstrukturierten α -Pyrrolinon

Eine Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.37 g, 16 mmol) und *tert*-Amylalkohol (25 mL) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird mittels einer 1 ml-Pipette Benzonitril (0.9 mL, 9 mmol) zu der Amylat-Lösung beigemischt und 10 Minuten gerührt. Die gelinde Zugabe des *N*-Hexyl-4-ethoxycarbonyl-5-phenylpyrrolin-2-on erfolgt über einen Tropftrichter (2.76 g, 8.8 mmol, gelöst in 10 mL trockenem *tert*-Amylalkohol) innerhalb einer Stunde. Die zunächst farblose Lösung färbt sich dabei über Orange nach Kirschrot. Nach weiteren 90 Minuten Kochen bei 130°C wird auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeengt und anschließend dreimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über wenig Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das braunschwarze Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan (1:10) gereinigt. Aus der leuchtend gelben Hauptfraktion wird das gewünschte Produkt nach der Entfernung des Laufmittels in Form eines leuchtend zinnoberroten Farbstoffes erhalten.

Ausbeute: 190 mg (5.8 %)

Variante B: 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion und 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion durch *N*-Alkylierung von „Ferrari-Rot“

1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.83 g, 2.9 mmol) wird in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, 30 mL) aufgeschlämmt und danach mit Kalium-*tert*-butanolat (0.45 g, 4.0 mmol) versetzt, wodurch sich das Reaktionsgemisch blau färbt. Es wird 10 Minuten bei 80 °C gerührt. Anschließend wird 1-Bromhexan (0.5 mL, 3.5 mmol) hinzugefügt und weitere 19 Stunden bei 80°C refluxiert. Zu Anfang der Reaktion kommt es, wie es der Temperaturanzeige des Ölbadetes zu entnehmen ist, zu einer merklichen Wärmetönung des Ansatzes (12 bis 15°C höhere Temperatur als eingestellt). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der blaurote Reaktionsansatz mit Toluol (70 mL) versetzt und dreimal mit Wasser (je 50 mL) gewaschen. Die wäßrige Phase wird zugleich dreimal mit Toluol (je 50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei ein rotes Rohprodukt resultiert, das säulenchromatographisch mit Dichlormethan über Kieselgel gereinigt wird. Hierbei werden zwei leuchtend gelbe Hauptfraktionen eluiert, die das *N,N*-dihexylierte (2. Fraktion) sowie *N*-monohexylierte (3. Fraktion) Produkt enthalten. Fraktion 3 muß entsprechend der Dünnschichtchromatographie mit einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan (1:10) weiter aufgetrennt werden. Nach Entfernung des Laufmittels erhält man jeweils leuchtend zinnoberrote Farbstoffe.

Die isolierten *N*-mono sowie *N,N*-dihexylierten Verbindungen (**103,106**) sind sehr gut in Ethylacetat löslich, durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels gelingt es jeweils Kristalle zu züchten, die zur röntgendiffraktometrischen Analyse herangezogen werden können.

2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion:

Ausbeute: 0.23 g (17.5 %) orange plättchenförmige Kristalle.

Schmelzpunkt: 133 °C

***R_f*-Wert (Kieselgel, Dichlormethan):** 0.85

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3348 w, 3068 w, 2974 m, 2944 m, 2912 s, 2868 m, 2850 s, 1666 s, 1604 m, 1589 m, 1567 m, 1492 m, 1468 m, 1449 m, 1395 m, 1375 m, 1344 w, 1311 w, 1292 w, 1268 w, 1216 w, 1176 w, 1096 m, 1072 m, 1030 w, 1004 w, 969 w, 932 w, 868 w, 844 cm⁻¹ w.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.84 (t, 6H, CH₃), 1.24 (m, 12H, CH₂), 1.56 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 3.76 (t, 4H, N-CH₂), 7.54 (m, 6H), 7.83 ppm (d, 4H).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.1, 22.6, 26.6, 29.6, 31.4, 42.1, 109.9, 128.5, 128.9, 129.1, 131.3, 148.7, 162.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{\max} (ϵ) = 469 nm (16060).

Fluoreszenz (CHCl₃):

λ_{\max} = 529, 561 nm.

Fluoreszenz (solid):

λ_{\max} = 583 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 460 nm, c = 2.226·10⁻⁶ mol/L,

Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00

MS (70 eV) :

m/z (%) = 458 (6), 457 (32), 456 (100) [M⁺], 439 (15), 413 (1), 399 (2), 385 (8), 372 (4), 371 (2), 302 (3), 301 (6), 288 (2), 273 (3).

C₃₀H₃₆N₂O₂ (456.6)

ber. C 79.84, H 7.88, N 6.13 ;

gef. C 79.29, H 7.57, N 6.21 .

GPC

Flow Rate : 1.00 mL/min
Temp. : 40°C
M_n : 487
PD : 1.0329

2-N-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion:

Ausbeute: 0.21 g (19.6 %) rote hauchdünne, stäbchenförmige Kristalle.

Schmelzpunkt: 241 °C

R_f-Wert (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:10): 0.70

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3135 m, 3060 m, 2956 s, 2926 s, 2854 s, 1737 w, 1704 w, 1645 s, 1608 s, 1567 m, 1546 m, 1492 m, 1455 m, 1429 m, 1392 m, 1363 m, 1348 m, 1315m, 1283 m, 1215 w, 1139 m, 1097 w, 1068 w, 1046 w, 1018 w, 1000 w, 975 w, 944 w, 924 w, 879 w, 818 cm⁻¹ w.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.83 (t, 3H, CH₃), 1.24 (m, 6H, CH₂), 1.64 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.83 (t, 2H, N-CH₂), 7.56 (m, 6H), 7.83 (m, 2H), 8.33 (m, 2H), 9.44 ppm (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.1, 22.6, 26.6, 29.6, 31.4, 42.3, 110.0, 111.0, 127.8, 128.0, 128.3, 129.0, 129.1, 129.3, 131.4, 132.2, 144.9, 148.3, 162.8, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 466 (13510), 487 nm (13580).

Fluoreszenz (CHCl₃):

λ_{max} = 521, 553 nm.

Fluoreszenz (solid, λ_{exc} = 468 nm): keine Intensität meßbar

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 460 nm, c = 2.435·10⁻⁶ mol/L,

Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00

MS (70 eV) :

m/z (%) = 373 (26), 372 (100), 371 (7) [M⁺], 355 (11), 315 (5), 301 (24), 288 (26), 157 (6), 129 (4), 115 (4), 104 (14).

HRMS (C₂₄H₂₄N₂O₂):

Ber. m/z : 372.466;
Gef. m/z : 372.182.
 Δ = 0.284.

C₂₄H₂₄N₂O₂ (372.5)

ber. C 77.39 , H 6.49 , N 7.52 ;

gef. C 74.11 , H 6.81 , N 7.67 .

5.1.5.2.2 N-Mono- und N,N-Dihexylierung von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1.26 g, 3.4 mmol) wird analog zu 5.1.5.2.1 (B) in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, 50 mL) aufgeschlämmt und danach mit Kalium-*tert*-butanolat (0.85 g, 7.6 mmol) versetzt, wodurch sich das Reaktionsgemisch blau färbt. Es wird 10 Minuten bei 80 °C gerührt. Anschließend wird 1-Bromhexan (3.0 mL, 21 mmol) hinzugefügt und weitere 8 Stunden bei 80°C refluxiert. Das Reaktionsgemisch wechselt während der Reaktion seine Farbe von Dunkelviolett nach Rostrot.

Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.2.1 (B) und ergibt ein rotes Rohprodukt, das säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) über Kieselgel gereinigt wird. Hierbei werden zwei leuchtend gelbe Hauptfraktionen eluiert, die das *N,N*-dihexylierte Produkt (2. Fraktion) sowie die zwei möglichen *N*-monohexylierten (4. Fraktion) Isomere enthalten.

Eine säulenchromatographische Trennung von Fraktion 4 mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) gelang allerdings – trotz mehrmaliger Durchführung und deutlicher Trennung in der Dünnschichtchromatographie - aufgrund des starken Schmierverhaltens beider Verbindungen auf der Säule nicht. Nach Entfernung des Laufmittels erhält man jeweils leuchtend dunkelrote Farbstoffe.

2,5-N,N-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenyl-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion:**Ausbeute:** 0.67 g (36.5 %) dunkelroter Farbstoff.**Schmelzpunkt:** 129 °C**R_F-Wert (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:10):** 0.98**IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ = 3058 w, 2953 s, 2925 s, 2855 s, 1670 s, 1614 m, 1595 m, 1560 m, 1488 m, 1455 s, 1402 m, 1388 m, 1344 m, 1319 m, 1272 w, 1161 w, 1090 m, 1070 m, 1009 w, 942 w, 918 w, 832 cm⁻¹ w.**¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):** δ = 0.82 (m, 6H, CH₃), 1.21 (m, 12H, CH₂), 1.56 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 3.73 (m, 4H, N-CH₂), 7.52 (m, 3H), 7.68 (m, 4H), 7.80 ppm (d, ³J = 12 Hz, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.1, 22.6, 22.7, 22.8, 26.5, 26.6, 29.5, 29.6, 31.3, 31.4, 42.1, 42.2, 109.8, 110.3, 125.8, 127.3, 128.3, 128.9, 129.1, 130.3, 131.4, 132.4, 147.1, 149.2, 162.7, 162.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 472 nm (15780).

Fluoreszenz (CHCl₃):

λ_{max} = 532, 567 nm.

Fluoreszenz (solid):

λ_{max} = 534, 601 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 465 nm, c = 2.986·10⁻⁶ mol/L, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00

MS (70 eV) :

m/z (%) = 537 (30), 536 (100), 535 (34), 534 (97) [M⁺], 520 (5), 519 (15), 518 (5), 517 (14), 466 (3), 465 (9), 464 (3), 463 (9), 456 (3), 382 (3), 381 (6), 380 (4), 379 (7), 369 (7), 368 (5), 367 (8), 366 (4), 198 (2), 185 (2), 184 (4), 182 (4), 169 (2), 156 (2).

HRMS (C₃₀H₃₅N₂O₂Br): Ber. m/z : 534.937;
Gef. m/z : 534.088.
 Δ = 0.849.

C₃₀H₃₅N₂O₂Br (534.9)

ber. C 67.42, H 6.55, N 5.24;
gef. C 68.10, H 7.02, N 4.71.

4.Fraktion:

Ein Gemisch aus 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**107**) und 5-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**108**) im Verhältnis 1:1 entsprechend der vorliegenden NMR-Spektren

Ausbeute: 0.48 g (31.2 %) roter Farbstoff.

Schmelzpunkt: 182°C.

R_F-Wert (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:10): 0.50 und 0.60

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3132 m, 3056 m, 2952 m, 2918 m, 2872 m, 2855 m, 1690 w, 1650 s, 1604 s, 1557 m, 1491 m, 1472 m, 1435 m, 1399 m, 1368 m, 1345 m, 1315 w, 1301 w, 1237 w, 1211 w, 1175 w, 1147 m, 1119 w, 1072 w, 1064 w, 1022 w, 1006 w, 943 w, 924 w, 900 w, 872 w, 832 cm⁻¹ w.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.78 (m, 3H, CH₃), 1.06 (m, 6H, CH₂), 1.38 (m, 2H, N-CH₂-CH₂),
3.58 (m, 2H, N-CH₂), 7.23 (m, 5H), 7.40 (d, ³J = 9 Hz, 2H),
7.45 (m, 5H), 7.59 (d, ³J = 9 Hz, 2H), 8.16 (d, 2H), 8.26 (s, 1H, NH),
10.62 ppm (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.0, 22.4, 22.5, 26.5, 26.3, 26.4, 29.3, 29.4, 31.1, 31.2, 39.6, 39.8,
39.9, 40.0, 40.2, 40.3, 40.5, 41.9, 125.1, 125.3, 127.0, 127.3, 127.9,
128.3, 128.4, 128.6, 128.9, 129.1, 129.8, 130.1, 130.9, 132.0, 132.2,
144.7, 145.3, 146.8, 147.1, 162.3, 162.5, 163.3, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} ($E_{rel.}$) = 469 (0.98), 491 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃):

λ_{max} = 525, 561 nm.

Fluoreszenz (solid):

λ_{max} = 532, 574 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 453 (31), 452 (99), 451 (33), 450 (100) [M⁺], 435 (27),
433 (21), 393 (10), 382 (16), 381 (35), 380 (18), 379 (30),
369 (13), 368 (46), 366 (19), 366 (41), 184 (26), 183 (14),
182 (30), 181 (13), 104 (49), 104 (32).

C₂₄H₂₃N₂O₂Br (451.4)

ber. C 63.86, H 5.14, N 6.21 ;

gef. C 63.77, H 5.46, N 5.93 .

5.1.5.2.3 N-Mono- und N,N-Dihexylierung von 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1.57 g, 3.8 mmol) wird analog zu 5.1.5.2.1 (B) in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, 50 mL) aufgeschlämmt und danach mit Kalium-*tert*-butanolat (0.94 g, 8.4 mmol) versetzt, wodurch sich das Reaktionsgemisch blau färbt. Es wird 10 Minuten bei 80 °C gerührt. Anschließend wird 1-Bromhexan (3.5 mL, 23 mmol) hinzugefügt und weitere 8 Stunden bei 80°C refluxiert. Das Reaktionsgemisch wechselt während der Reaktion seine Farbe von Dunkelviolett nach Rostrot.

Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls analog zu 5.1.5.2.1 (B) und ergibt ein blutoranges Rohprodukt, das säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) über Kieselgel gereinigt wird. Hierbei werden wiederum zwei leuchtend gelbe Hauptfraktionen eluiert, die das *N,N*-dihexylierte Produkt (2. Fraktion) sowie die zwei möglichen *N*-monohexylierten (4. Fraktion) Isomere enthalten.

Eine säulenchromatographische Trennung von Fraktion 4 gelang auch in diesem Fall - trotz mehrmaliger Durchführung und deutlicher Trennung in der Dünnschichtchromatographie - aufgrund des starken Schmierverhaltens beider Verbindungen auf der Säule nicht. Nach Entfernung des Laufmittels erhält man jeweils leuchtend rotorange Farbstoffe.

2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion:

Ausbeute: 0.40 g (17.9 %) rotoranger Farbstoff.

Schmelzpunkt: 126 °C

R_f -Wert (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:10): 0.89

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3298 w, 3059 w, 2952 m, 2924 m, 2854 m, 1690 w, 1668 s, 1612 m, 1595 m, 1555 m, 1484 m, 1455 m, 1399 m, 1385 m, 1345 w, 1316 w, 1269 w, 1162 m, 1092 m, 1073 w, 1027 w, 1003 m, 968 w, 940 w, 911 w, 831 cm^{-1} m.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25°C):

δ = 0.83 (m, 6H, CH_3), 1.23 (m, 12H, CH_2), 1.58 (m, 4H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.74 (m, 4H, N-CH_2), 7.55 (m, 3H), 7.79 (m, 4H), 7.84 ppm (d, $^3J = 12$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25°C):

δ = 14.2, 22.6, 22.7, 22.8, 26.5, 26.6, 29.6, 29.9, 31.4, 31.5, 42.1, 42.2, 98.1, 109.9, 110.4, 127.8, 128.2, 128.8, 129.1, 130.2, 131.5, 137.9, 147.3, 149.3, 162.7, 162.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 474$ nm (15780).

Fluoreszenz (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} = 535, 570$ nm.

Fluoreszenz (solid):

$\lambda_{\text{max}} = 542, 583, 633$ nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 465$ nm, $c = 3.783 \cdot 10^{-6}$ mol/L, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00

MS (70 eV) :

m/z (%) = 583 (17), 582 (100) [M^+], 499 (24), 488 (42), 497 (73), 456 (7), 412 (2), 291 (2), 205 (1), 194 (5), 182 (4), 169 (2), 156 (2).

HRMS ($\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2$):

Ber. m/z : 581.937;
Gef. m/z : 581.179.
 $\Delta = 0.758$.

C₃₀H₃₅N₂O₂I (581.9)

ber. C 61.89 , H 6.02 , N 4.81 ;
gef. C 62.31 , H 6.22 , N 4.99 .

4.Fraktion:

Ein Gemisch aus 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**109**) und 5-*N*-Monohexyl -1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**110**) im Verhältnis 1:1 entsprechend der vorliegenden NMR-Spektren

Ausbeute: 0.38 g (20.1 %) orangefarbener Farbstoff.

Schmelzpunkt: 214°C.

R_F-Wert (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:10): 0.53 und 0.62

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3141 m, 3053 w, 2950 m, 2920 m, 2855 m, 1692 w, 1654 s, 1606 m, 1553 w, 1485 m, 1440 m, 1407 w, 1366 m, 1214 w, 1176 w, 1151 m, 1118 w, 1067 w, 1002 w, 872 w, 831 cm⁻¹ w.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.84 (m, 3H, CH₃), 1.24 (m, 6H, CH₂), 1.63 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.81 (m, 2H, N-CH₂), 7.53 (m, 5H), 7.56 (d, ³J = 10 Hz, 2H), 7.82 (m, 5H), 7.90 (d, ³J = 10 Hz, 2H), 8.05 (d, 2H), 8.30 (d, ³J = 9 Hz, 2H), 9.27 (s, 1H, NH), 9.67 ppm (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 14.0 , 22.6, 22.7, 26.6, 26.7, 28.4, 29.6, 29.7, 29.9, 31.4, 31.5, 42.4, 42.5, 98.2, 99.2, 109.9, 110.5, 111.1, 111.3, 127.2, 127.7, 128.1, 128.3, 127.1, 129.3, 129.5, 130.3, 131.6, 132.4, 138.4, 138.6, 143.8, 145.3, 146.8, 147.1, 149.0, 162.6, 162.8, 163.1, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} (*E_{rel.}*) = 473 (0.98), 493 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃):

λ_{max} = 529, 566 nm.

Fluoreszenz (solid):

λ_{max} = 530, 574 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 500 (4), 499 (27), 498 (100), 497 (4) [M⁺], 482 (5), 481 (17), 441 (5), 429 (2), 428 (11), 427 (20), 415 (6), 414 (24), 413 (6), 373 (2), 372 (9), 371 (5), 301 (6), 300 (6), 299 (5), 288 (4), 287 (4), 273 (2), 272 (5), 271 (3), 243 (2), 231 (4), 230 (7), 217 (3), 216 (2), 157 (4), 104 (14).

HRMS (C₂₄H₂₃N₂O₂I): Ber. m/z: 498.143;
Gef. m/z: 498.079.
 $\Delta = 0.064$.

C₂₄H₂₃N₂O₂I (498.2)

ber. C 57.84 , H 4.65 , N 5.62 ;
gef. C 58.18 , H 5.11 , N 5.59 .

5.1.5.2.4 N-Mono- und N,N-Bis-*tert*-butyloxycarbonylierung von 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion ^[36]

1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (2.36 g, 3.4 mmol) wird unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid (DMF, 260 mL) suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (4-DMAP, 0.46 g, 3.8 mmol) sowie mit Di-*tert*-butyldicarbonat (3.6 g, 16.5 mmol) versetzt. Bei Zugabe des Dicarbonats verfärbt sich die Reaktionsmischung kurzzeitig himbeerrot, hellt aber nach weiterem Verlauf der Reaktion auf und nimmt einen nußroten Farbton ein. Nach 2 Stunden wird erneut Di-*tert*-butyldicarbonat gleicher Menge hinzugegeben. Es wird wiederum 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und sodann unter starkem Rühren in kaltes Wasser (250 mL) gegossen (Achtung Wärmetönung!). Hierbei fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Das erhältliche Rohprodukt wird über Nacht im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet und schließlich säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) über Kieselgel gereinigt. Hierbei werden zwei leuchtend zitronengelbe Hauptfraktionen eluiert, die das *N,N*-disubstituierte Produkt (1. Fraktion) sowie die zwei möglichen *N*-mono-substituierten (2. Fraktion) Isomere enthalten. Eine säulenchromatographische Trennung von Fraktion 2 gelang trotz mehrmaliger Durchführung und deutlicher Trennung in der Dünnschichtchromatographie - aufgrund des starken Schmierverhaltens beider Verbindungen auf der Säule nicht. Nach Entfernung des Laufmittels erhält man jeweils leuchtend ockergelbe (*N,N*-disubstituiertes Produkt) bzw. rote (*N*-mono-substituiertes Produkt) Farbstoffe.

2,5-*N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Ausbeute: 1.34 g (67.6 %) ockergelber Farbstoff.

R_F-Wert (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:10): 0.81

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2982$ w, 2931 w, 1741 s, 1704 s, 1621 m, 1568 m, 1489 m, 1474 m, 1446 m, 1396 m, 1369 m, 1333 m, 1279 s, 1261 s, 1208 m, 1146 m, 1104 m, 1079 w, 1055 m, 1007 m, 964 m, 897 m, 876 s, 833 cm⁻¹ s.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.41 (s, 9H, CH₃), 1.47 (s, 9H, CH₃), 7.46 (m, 3H), 7.62 (m, 4H),
7.75 ppm (d, ³J = 10 Hz, 2H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 27.7, 27.8, 85.6, 85.7, 112.2, 112.9, 126.2, 127.3, 128.4, 128.6, 128.7,
130.1, 131.9, 145.1, 146.9, 148.1, 148.3, 159.3, 159.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 436 nm (22520).

Fluoreszenz (CHCl₃):

λ_{max} = 507, 534 nm.

Fluoreszenz (solid):

λ_{max} = 514, 554, 559 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 430 nm, c = 4.196·10⁻⁶ mol/L,

Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00

MS (70 eV) :

m/z (%) = 568 (3), 566 (3) [M⁺], 468 (4), 465 (4), 394 (4), 392 (4),
368 (20), 367 (98), 366 (26), 365 (100), 364 (6), 339 (2),
287 (3), 286 (4), 234 (3), 183 (4), 181 (3).

HRMS (C₂₈H₂₇N₂O₆Br): Ber. m/z : 566.774;

Gef. m/z : 566.104.

Δ = 0.670.

C₂₈H₂₇N₂O₆Br (566.7)

ber. C 59.87, H 4.76, N 4.94 ;

gef. C 60.07, H 4.72, N 5.10 .

2.Fraktion:

Ein Gemisch aus 2-*N*-Mono-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**113**) und 5-*N*-Mono-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**114**) im Verhältnis 3:1 entsprechend der vorliegenden NMR-Spektren

Ausbeute: 0.46 g (29 %) roter Farbstoff.

R_F-Werte (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:10): 0.45 und 0.55

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3149 w, 3057 w, 2924 m, 2853 w, 1771 w, 1746 s, 1704 s, 1669 s,
1621 m, 1559 m, 1488 m, 1453 s, 1419 m, 1400 m, 1365 m, 1327 m,
1292 w, 1271 m, 1245 m, 1135 s, 1067 m, 1043 w, 1008 m, 928 m,
903m, 848 m, 822 cm⁻¹ s.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 1.41 (s, 9H, CH₃), 1.47 (s, 9H, CH₃), 1.56 (s, 9H, CH₃),
7.51 (m, 2H), 7.58 (m, 4H), 7.66 (m, 5H), 7.79 (d, ³J = 12 Hz, 2H),
8.12 (d, ³J = 12 Hz, 2H), 8.23 (d, 2H), 8.61 (s, 1H, NH),
8.79 ppm (s, 1H, NH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 24.0, 24.7, 27.7, 27.8, 67.1, 85.5, 125.8, 127.7, 128.2, 128.5, 128.6,
129.6, 130.1, 131.8, 132.9, 133.1, 143.4, 146.1, 148.8, 159.6,
162.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} ($E_{rel.}$) = 455 (1.0), 477 nm (0.92).

Fluoreszenz (CHCl₃):

λ_{max} = 510, 542 nm.

Fluoreszenz (solid):

λ_{max} = 515, 544, 596, 606 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 468 (6), 466 (6) [M⁺], 392 (4), 368 (20), 367 (100), 366 (28),
365 (93), 364 (6), 286 (5), 157 (5), 129 (8).

5.1.5.2.5 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoborester-phenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion**Variante A: unter Verwendung von bromiertem DPP-Edukt**

2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (1.25 g, 2.3 mmol) und Bis(pinakolato)diboran (0.51 g, 2.0 mmol) werden in *N,N*-Dimethylformamid (DMF, entgast, 60 mL) gelöst. Sodann wird eine Spatelspitze Palladium(II)acetat (8 mg, 35 μ mol, 47.5 proz. Anteil Pd) sowie wasserfreies Kaliumacetat (0.35 g, 3.6 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) und starkem Rühren 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Die Kontrolle des Reaktionsverlaufs erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Dichlormethan), demzufolge in dieser Zeit das eingesetzte DPP-Derivat vollständig abreagiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan und in einem weiteren Säulendurchgang mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Isohexan (5:1) gereinigt. Man erhält einen roten Farbstoff.

Ausbeute: 68 mg (5.2 %)

Schmelzpunkt: 198°C

R_F-Wert (Kieselgel, Dichlormethan): 0.18

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3046 w, 3066 w, 2928 m, 2855 m, 2866 m, 1669 s, 1607 m, 1589 m, 1572 m, 1493 m, 1468 m, 1449 m, 1408 m, 1392 s, 1371 m, 1343 w, 1308 w, 1299 w, 1266 w, 1214 w, 1173 m, 1092 s, 1076 s, 1002 m, 970 w, 958 w, 892 w, 831 m, 824 m, 783 m, 772 m, 732 cm^{-1} s.

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C):

δ = 0.84 (m, 6H, CH_3), 1.24 (m, 12H, CH_2), 1.57 (s, 12H, B-O-C- CH_3), 1.63 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2), 3.81 (m, 4H, N- CH_2), 7.50 (m, 3H), 7.82 (m, 4H), 7.98 ppm (d, 2H, $^3J = 12.0$ Hz).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

δ = 14.1, 14.2, 22.6, 22.7, 26.1, 26.6, 26.7, 29.6, 29.7, 31.4, 31.5, 42.1, 42.2, 77.4, 110.0, 110.2, 127.7, 128.1, 128.5, 128.9, 129.1, 129.6, 131.3, 142.6, 148.0, 148.8, 162.9, 162.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 278 (18730), 321 (12210), 495 \text{ nm} (20060)$.

Fluoreszenz (CHCl_3):

$\lambda_{\text{max}} = 573 \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 483 \text{ nm}$, $c = 3.993 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.53

MS (70 eV) :

m/z (%) = 581 (13) [M^+], 500 (6), 499 (20), 498 (40), 497 (16), 485 (9), 472 (7), 457 (20), 456 (27), 440 (6), 439 (20), 437 (13), 428 (6), 427 (8), 414 (7), 405 (11), 401 (6), 400 (7), 399 (6), 389 (8), 388 (8), 373 (16), 372 (25), 371 (9), 359 (21), 356 (6), 355 (18), 353 (10), 328 (7), 327 (9), 315 (7), 302 (8), 301 (15), 300 (6), 289 (10), 288 (11), 276 (6), 275 (17), 242 (8), 231 (8), 207 (13), 185 (11), 183 (12), 149 (10), 130 (7), 129 (10), 121 (11).

 $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{BN}_2\text{O}_4$ (582.6)

ber. C 74.22, H 8.13, N 4.81 ;
gef. C 76.67, H 7.59, N 5.86 .

Variante B: unter Verwendung von iodiertem DPP-Edukt

Durchführung und Aufarbeitung analog zur vorigen Versuchsvariante A.

Ansatz: 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.7 g, 1.2 mmol), Bis(pinakolato)diboran (0.32 g, 1.25 mmol) *N,N*-Dimethylformamid (DMF, entgast, 50 mL), Palladium(II)acetat (8 mg, 35 μmol , 47.5 proz. Anteil Pd), wasserfreies Kaliumacetat (0.34 g, 3.5 mmol).

Ausbeute: 42 mg (6.1 %)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter obiger Versuchsvariante A auf.

Anmerkung:

Wie bei der folgenden Versuchsreihe der Kupfer(II)acetat-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen (Abschnitt 5.2.4) diskutiert, wird bei der hier durchgeführten Palladium-katalysierten Darstellung von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolato-boresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**) zusätzlich die dimere Verbindung 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N',N,N'*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**131**) erzeugt. So bestehen die gesammelten Rückstände aus den schwer säulenchromatographisch abzutrennenden Nachfraktionen nach massenspektrometrischer Untersuchung aus Verbindung (**131**).

MS (70 eV) :

m/z (%) = 912 (3), 911 (8) [M^+], 582 (22), 458 (6), 457 (9), 456 (14), 455 (5), 327 (5), 283 (6).

Mittels zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung der gesammelten Reste mit einer Mischung aus Ethylacetat und Isohexan (5:1) bzw. Dichlormethan und Methanol (10:1) läßt sich die dimere Verbindung (**131**) als zinnoberroter Farbstoff gewinnen.

Ausbeute: 12 mg (17.6 % aus 68 mg Naßgewicht der Rohsubstanz)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.3.2 auf.

5.2 Kupfer-katalysierte C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen

5.2.1 Kupfer(I)-katalysierte Darstellung von N-Phenyl-1,8-naphthalimid

Variante A: Kupfer(I)oxid-katalysiert ohne Basenzusatz in Collidin

Iodobenzol (0.16 mL, 1.4 mmol), Kupfer(I)oxid (0.12 g, 0.8 mmol) und 1,8-Naphthylimid (0.3 g, 1.7 mmol) werden in Collidin (20 mL) gelöst und 8 Stunden bei 200°C unter Rückfluß gekocht. Die rötliche Lösung wird anschließend mit Dichlormethan (15 mL) versetzt, in Schwefelsäure (2N, 100 mL) überführt und filtriert. Der Filterkuchen sowie das Filtrat werden sodann je zweimal mit Dichlormethan (30 mL bzw. 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit Schwefelsäure (2N, 100 mL) und Wasser (80 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach erfolgter Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wobei ein gelbbrauner Feststoff resultiert. Das bräunliche Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt.

Variante B:

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Variante A.

Ansatz: Brombenzol (0.16 mL, 1.4 mmol), Kupfer(I)oxid (0.12 g, 0.8 mmol), 1,8-Naphthalimid (0.3 g, 1.7 mmol), Collidin (20 mL).

Variante C:

Durchführung, Ansatz und Aufarbeitung analog zu Variante A.

Variante C wird allerdings mit einer Heizdauer von 29 Stunden durchgeführt.

Die Versuche A bis C liefern das gewünschte Produkt in Spuren, die nicht zur Auswaage gebracht werden konnte. Eine Charakterisierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (siehe Versuchsvariante H).

Variante D: Kupfer(I)iodid-katalysiert ohne Basenzusatz in Collidin bzw. DMA

In Anlehnung an die vorangegangenen Versuchsvarianten werden zwei Ansätze in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln vorbereitet:

Iodobenzol (0.31 mL, 2.8 mmol), 1,8-Naphthalimid (0.6 g, 3.4 mmol) und Kupfer(I)iodid (0.32 g, 1.68 mmol) werden einmal in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 70 mL) und einmal in Collidin (40 mL) gelöst und jeweils 24 Stunden bei 170°C unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich bei dem in Collidin durchgeführten Ansatz eine klare gelbe Lösung, während der in DMA durchgeführte Ansatz von Gelb nach Grünlich wechselt.

Die Ansätze werden jeweils unter Rühren in Schwefelsäure (2 N, 100 mL) überführt. Es wird anschließend viermal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert, nacheinander mit Salzsäure (2N, 75 mL) und Wasser (75 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das jeweilige Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, wobei in beiden Ansätzen ein gelber Feststoff resultiert, welcher jeweils der massenspektrometrischen Analyse zugeführt wird.

Der in Collidin durchgeführte Ansatz wird verworfen, da sich lediglich ein Nachweis für nichtumgesetztes 1,8-Naphthalimid erbringen läßt. Das ehemals in DMA gelöste Rohprodukt wird abschließend säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 10 mg (1.3 %) blaßgelber Feststoff

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter Versuchsvariante H auf.

Variante E: Prüfung auf photochemischen Zusammenhang

Analog zu Variante D werden zwei Ansätze in zwei unterschiedlichen Glaskolben vorbereitet:

Iodbenzol (0.4 mL, 3.6 mmol), 1,8-Naphthalimid (0.6 g, 3.4 mmol) und Kupfer(I)iodid (0.64 g, 3.4 mmol) werden in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 85 mL) gelöst und jeweils 24 Stunden bei 180°C unter Rückfluß gekocht und anschließend 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Unterschied bei der Durchführung der Versuchsvariante besteht darin, daß ein Reaktionsgemisch im abgedunkelten Braunglaskolben angesetzt wird. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Variante D.

Es resultiert jeweils ein bräunlicher Feststoff. Die angefertigten Dünnschichtchromatogramme zeigen jeweils gleichgroße Substanzflecken des gewünschten Produkts. Die Rohsubstanzen werden sodann säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt.

Ausbeute: 12 mg (1.5 %) (Weißglaskolben)
10 mg (1.3 %) (Braunglaskolben)

Das jeweilige Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter Versuchsvariante H auf.

Variante F: Kupfer(I)iodid-katalysiert unter Zusatz von Base und Gycin in 1,4-Dioxan

1,8-Naphthalimid (0.5 g, 2.5 mmol) wird in 1,4-Dioxan (20 mL) gelöst und anschließend mit Kaliumphosphat (1.1 g, 5.3 mmol) versetzt. Danach wird nacheinander Kupfer(I)iodid (21 mg, 0.11 mmol), Gycin (32 mg, 0.42 mmol) und Iodbenzol (0.28 mL, 2.5 mmol) hinzugefügt und 24 Stunden bei 130°C unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und mit Ethylacetat (25 mL) gewaschen. Nach der Befreiung des Filtrats vom Lösungsmittel resultiert ein gelber Feststoff, in dem sich massenspektroskopisch nur das Ausgangsmaterial nachweisen läßt.

Variante G: Kupfer(I)iodid-katalysiert unter Zusatz von Natriumhydrid in DMA

1,8-Naphthalimid (0.78 g, 3.96 mmol) wird in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL) aufgeschlämmt und mit Natriumhydrid (0.16 g, 4.0 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl) versetzt. Nachdem weiteres DMA (25 mL) hinzugefügt worden ist, wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare, homogene Lösung vorliegt. Danach werden Kupfer(I)iodid (0.75 g, 3.96 mmol) und Iodbenzol (0.5 mL, 4.5 mmol) hinzugefügt. Es wird 12 Stunden bei 180°C refluxiert, wobei sich das Reaktionsgemisch rotbraun färbt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die nun grüne Lösung unter Rühren in Salzsäure (4N, 100 mL) überführt und anschließend dreimal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt sodann säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Auffällig ist hierbei ein starker violett-farbener Vorlauf sowie die erste Fraktion, die einen schwachviolett-farbenen Feststoff liefert. Aus der zweiten Fraktion resultiert ein farbloser Feststoff.

Eine massenspektrometrische Analyse beider Festsubstanzen ergibt, daß es sich bei Fraktion 2 um nichtumgesetztes Edukt handelt. Fraktion 1 wird als gewünschtes Produkt identifiziert und erneut säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 170 mg (15.7 %) blaßgelber Feststoff

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter Versuchsvariante H auf.

Variante H: Kupfer(I)iodid-katalysiert unter Zusatz von Natriumhydrid in DMA und optimierter Aufarbeitung

Durchführung analog zu Variante G.

Ansatz: Iodbenzol (0.25 mL, 2.2 mmol), Kupfer(I)iodid (0.4 g, 2 mmol), 1,8-Naphthalimid (0.4 g, 2 mmol), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), Natriumhydrid (85 mg, 2 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl).

Der Reaktionsansatz wird 12 ½ Stunden bei 180°C unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter Rühren in Salzsäure (4N, 100 mL) überführt. Nach zweimaliger Extraktion mit Dichlormethan (je 100 mL) wird nacheinander mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL) gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Dieses Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) gereinigt.

Ausbeute: 126 mg (23.1 %) weiß-flockiger Feststoff

Schmelzpunkt: 198 °C

R_F-Wert (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:10): 0.46

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3052 w, 2924 w, 1700 s, 1659 s, 1624 m, 1583 s, 1503 m, 1488 m, 1432 m, 1376 m, 1355 s, 1268 w, 1236 s, 1191 m, 1177 m, 1137 m, 1116 m, 1069 m, 1024 m, 951 w, 887 m, 844 w, 829 w, 796 w, 776 m, 753 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 7.35 (d, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.82 (t, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.65 ppm (d, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 123.1, 127.2, 128.7, 128.8, 128.9, 129.6, 131.8, 132.0, 134.5, 135.7, 164.6 ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 273 (100) [M^+], 271 (92), 229 (2), 228 (15), 227 (32), 226 (7),
215 (3), 214 (2), 213 (3), 179 (32), 153 (4), 152 (6), 151 (12).

C₁₈H₁₁NO₂ (273.2)

ber. C 79.11 , H 4.06 , N 5.13 ;

gef. C 78.85 , H 3.99 , N 5.09 .

Variante J: Kupfer(I)iodid-katalysiert unter Zusatz von Natriumhydrid in DMA und Zugabe von Glycin

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Variante H.

Ansatz: Iodbenzol (0.24 mL, 2.1 mmol), Kupfer(I)iodid (0.39 g, 2.0 mmol), 1,8-Naphthalimid (80 mg, 2.0 mmol), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), Natriumhydrid (78 mg, 2.0 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl), Glycin (25 mg, 0.33 mmol).

Ausbeute: 123 mg (22.5 %) weiß-flockiger Feststoff

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter Versuchsvariante H auf.

Variante K: Kupfer(I)iodid-katalysiert unter Zusatz einer nicht-ionischen Base (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen) in DMA

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Variante H.

Ansatz: Iodbenzol (0.24 mL, 2.1 mmol), Kupfer(I)iodid (0.4 g, 2 mmol), 1,8-Naphthalimid (0.4 g, 2 mmol), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU, 1.0 mL, 6.7 mmol).

Der Reaktionsansatz verfärbt sich nach Zugabe der Base allmählich schwarz und wird insgesamt 8 Stunden bei 180°C unter Rückfluß erhitzt.

Ausbeute: 48 mg (8.5 %) gelblicher Feststoff

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter Versuchsvariante H auf.

Variante L: Kupfer(I)iodid-katalysiert unter Zusatz einer nicht-nucleophilen Base (Lithiumdiisopropylamid) in DMA

Zu einer Lösung aus frisch destilliertem Diisopropylamin (1.8 mL, 13 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (THF, 10 mL) wird bei 0°C unter Kühlung mit einem Eisbad und unter Stickstoffatmosphäre *n*-Buthyllithium (5.15 mL, 12.9 mmol, 2.5 M Lösung in Hexan) über 5 Minuten hinzugegeben und die entstehende weingelbe Lösung 30 Minuten bei 0°C gerührt. Diese vorliegende Lösung wird sodann mit einer Spritze aufgezogen und zügig unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise zu einer analog zu Variante G vorbereiteten Reaktionsmischung aus Iodbenzol (0.24 mL, 2.1 mmol), Kupfer(I)iodid (0.4 g, 2 mmol), 1,8-Naphthalimid (0.4 g, 2 mmol) in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL) gegeben. Hierbei verfärbt sich die Reaktionslösung milchbraun. Es wird 10 Stunden bei 180 °C unter Rückfluß erhitzt.

Nach 1 Stunde macht sich durch eine Verdunkelung der Lösung und violette Kondensationstropfen im Rückflußkühler die Bildung von Iod bemerkbar. Die Aufarbeitung erfolgt nach Variante H, wobei mehrmals mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung bis zur Entfärbung gewaschen werden muß. Das erhältliche Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (10:1) gereinigt.

Ausbeute: 65 mg (11.5 %) blaßgelber Feststoff

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter Variante H auf.

5.2.2 Kupfer(I)iodid-katalysierte Darstellung von (bi-)phenyl-substituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden

5.2.2.1 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(phenylimid)

Variante A: unter Verwendung von Iodbenzol

N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.3 g, 0.5 mmol) wird in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL) gelöst und anschließend mit Natriumhydrid (40 mg, 1.0 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl) versetzt. Nach zehnminütigem Rühren bei Raumtemperatur wird nacheinander Kupfer(I)iodid (130 mg, 0.68 mmol) und Iodbenzol (1 mL, 9 mmol) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 180°C erhitzt und nach dem Abkühlen unter Rühren in Salzsäure (2N, 100 mL) gegossen. Es wird zweimal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert und sodann nacheinander mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan (1:15) gereinigt. Man erhält einen rotbraunen, leicht violetten Farbstoff.

Ausbeute: 0.16 g (49 %)

Schmelzpunkt: > 300 °C

R_f -Wert (Kieselgel, Acetonitril/Dichlormethan 1:15): 0.8

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2955 m, 2922 s, 2854 m, 1696 m, 1654 s, 1593 m, 1576 m, 1504 w, 1490 w, 1457 w, 1434 w, 1403 m, 1375 w, 1344 m, 1254 m, 1179 m, 1143 w, 1125 w, 1107 w, 1026 w, 967 w, 860 w, 848 w, 838 cm⁻¹ w.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ = 0.83 (t, 6H, CH₃), 1.26 (m, 16H, CH₂), 1.87 (m, 2H, α -CH₂), 2.25 (m, 2H, α -CH₂), 5.19 (m, 1H, N-CH), 7.35 (m, 2H), 7.51 (m, 1H), 7.58 (m, 2H), 8.67 (m, 4H, Perylen), 8.74 ppm (m, 4H, Perylen).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃):

δ = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 31.9, 32.6, 55.0, 123.3, 123.5, 126.4, 126.7, 126.9, 128.8, 129.1, 129.7, 129.8, 130.1, 131.4, 132.1, 134.6, 135.3, 135.4, 163.8 ppm.

UV/Vis (CDCl₃):

λ_{max} ($E_{rel.}$) = 458 (0.23), 489 (0.61), 526 nm (1.0).

Fluoreszenz (CDCl₃):

λ_{max} = 538, 577 nm.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 649 (13), 648 (29)[M⁺], 468 (14), 467 (47), 466 (68), 465 (14), 422 (4), 421 (5).

HRMS (C₄₃H₄₀N₂O₄):

Ber. m/z : 648.569;
Gef. m/z : 648.298.
 Δ = 0.271.

C₄₃H₄₀N₂O₄ (648.6)

ber. C 79.60 , H 6.21 , N 4.31 ;
gef. C 78.81 , H 6.28 , N 4.03 .

Variante B: unter Verwendung von Brombenzol

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Variante A.

Ansatz: Brombenzol (1 mL, 10 mmol), Kupfer(I)iodid (0.1 g, 0.5 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.2 g, 0.35 mmol), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), Natriumhydrid (30 mg, 0.75 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl).

Variante B wird mit einer Heizdauer von 3 Stunden durchgeführt.

Ausbeute: 18 mg (38.2 %)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter obiger Versuchsvariante A auf.

5.2.2.2 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-cyanophenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid)**Variante A: unter Verwendung von 4-Iodbenzonnitril**

Durchführung und Aufarbeitung analog zum vorigen Versuch 5.2.2.1 (A).

Ansatz: 4-Iodbenzonnitril (0.1 g, 0.5 mmol), Kupfer(I)iodid (0.1 g, 0.5 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.2 g, 0.35 mmol), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), Natriumhydrid (30 mg, 0.75 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl).

Variante A wird mit einer Heizdauer von 5 Stunden durchgeführt.

Ausbeute: 83 mg (35.3 %) weinroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_F-Wert (Kieselgel, Chloroform/Aceton 10:1): 0.8

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2953 w, 2923 m, 2854 m, 2230 m, 1697 s, 1651 s, 1592 s, 1576 s,
1505 m, 1483 w, 1456 w, 1432 m, 1403 m, 1338 s, 1251 s, 1173 m,
1173 w, 1123 m, 1107 m, 965 m, 845 m, 808 cm⁻¹ s.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ = 0.82 (t, 6H, CH₃), 1.27 (m, 16H, CH₂), 1.88 (m, 2H, CH-CH₂),
2.24 (m, 2H, CH-CH₂), 5.18 (m, 1H, N-CH), 7.52 (d, ³J = 6.0 Hz, 2H),
7.88 (d, ³J = 6.0 Hz, 2H), 8.66 ppm (m, 8H, Perylen).

UV/Vis (CDCl₃):

λ_{max} (ϵ) = 460 (21146), 491 (56470), 528 nm (93260).

Fluoreszenz (CDCl₃):

λ_{max} = 536, 580, 624 nm.

**Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 490 nm, c = 1.799·10⁻⁶ mol/L,
Referenz: S-13 mit ϕ = 1.00):** 1.00

MS (70 eV) :

m/z (%) = 673 (35)[M⁺], 656 (6), 588 (3), 518 (2), 504 (6), 491 (100),
446 (13), 373 (5).

C₄₄H₃₉N₃O₄ (673.3)

ber. C 78.45 , H 5.79 , N 6.24 ;
gef. C 78.43 , H 5.82 , N 6.18 .

Variante B: unter Verwendung von 4-Brombenzonnitril

Durchführung und Aufarbeitung analog zum vorigen Versuch 5.2.2.1 (A).

Ansatz: 4-Brombenzonnitril (70 mg, 0.5 mmol), Kupfer(I)iodid (0.1 g, 0.5 mmol),
N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.2 g, 0.35 mmol),
N,N-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), Natriumhydrid (30 mg, 0.75 mmol, 60 proz.
Dispersion in Mineralöl).

Variante B wird mit einer Heizdauer von 4½ Stunden durchgeführt.

Ausbeute: 46 mg (19.4 %)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter obiger
Versuchsvariante A auf.

5.2.2.3 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(1-hexylheptylimid)-9,10-(4'-nitrophenylimid)

Variante A: unter Verwendung von 4-Iod-nitrobenzol

Durchführung und Aufarbeitung analog zum vorigen Versuch 5.2.2.1 (A).

Ansatz: 4-Iodnitrobenzol (0.25 g, 1.0 mmol), Kupfer(I)iodid (0.12 g, 0.6 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.23 g, 0.4 mmol), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), Natriumhydrid (30 mg, 0.75 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl).

Variante A wird mit einer Heizdauer von 4 Stunden durchgeführt.

Ausbeute: 53 mg (19.0 %) kastanienroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f -Wert (Kieselgel, Dichlormethan): 0.45

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2923 m, 2854 m, 1710 s, 1693 s, 1674 m, 1651 s, 1576 m, 1516 m, 1498 w, 1462 w, 1433 w, 1403 m, 1336 s, 1253 m, 1198 w, 1176 m, 1123 m, 1107 w, 1017 w, 965 w, 855 m, 828 m, 809 cm^{-1} s.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3):

δ = 0.84 (t, 6H, CH_3), 1.27 (m, 16H, CH_2), 1.89 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.28 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.19 (m, 1H, N-CH), 7.59 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.44 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 8.67 (m, 4H, Perylen), 8.74 ppm (m, 4H, Perylen).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3):

δ = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 31.9, 32.5, 55.1, 122.8, 123.2, 123.7, 124.8, 126.5, 126.9, 129.6, 130.1, 130.4, 132.3, 135.8, 141.1, 148.1, 163.3 ppm.

UV/Vis (CDCl_3):

λ_{max} ($E_{\text{rel.}}$) = 460 (0.23), 491 (0.62), 527 nm (1.0).

Fluoreszenz (CDCl_3):

λ_{max} = 536, 580, 630 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $c = 2.221 \cdot 10^{-6}$ mol/L, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.90

MS (70 eV) :

m/z (%) = 694 (10), 693 (22)[M^+], 513 (23), 512 (69), 511 (100), 481 (8), 466 (12), 465 (11).

HRMS ($\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_6$):

Ber. m/z : 694.552;
Gef. m/z : 693.731.
 $\Delta = 0.821$.

Variante B: unter Verwendung von 4-Brom-nitrobenzol

Durchführung und Aufarbeitung analog zum vorigen Versuch 5.2.2.1 (A).

Ansatz: 4-Brom-nitrobenzol (0.2 g, 1 mmol), Kupfer(I)iodid (0.1 g, 0.5 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.2 g, 0.35 mmol), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), Natriumhydrid (30 mg, 0.75 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl).

Variante A wird mit einer Heizdauer von 4 Stunden durchgeführt.

Ausbeute: 23 mg (9.3 %)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter obiger Versuchsvariante A auf.

5.2.2.4 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(4'-biphenylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid)

Durchführung und Aufarbeitung analog zum vorigen Versuch 5.2.2.1 (A).

Ansatz: 4'-Brombiphenyl (0.16 g, 1.0 mmol), Kupfer(I)iodid (0.12 g, 0.62 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.2 g, 0.35 mmol), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 50 mL), Natriumhydrid (30 mg, 0.75 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl).

Die Reaktion wird mit einer Heizdauer von 4 Stunden durchgeführt.

Ausbeute: 61 mg (24.2 %) zinnoberroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_F-Wert (Kieselgel, Dichlormethan): 0.40

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 2920 s, 2851 m, 1712 m, 1698 m, 1659 s, 1651 s, 1593 m, 1577 m, 1523 w, 1505 w, 1487 m, 1456 m, 1432 m, 1404 m, 1374 w, 1341 s, 1300 w, 1247 s, 1187 w, 1175 s, 1147 w, 1137 w, 1123 m, 1108 m, 1074 w, 1020 w, 1006 w, 964 m, 951 m, 909 w, 854 m, 841 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ = 0.84 (t, 6H, CH₃), 1.26 (m, 16H, CH₂), 1.87 (m, 2H, α -CH₂), 2.25 (m, 2H, α -CH₂), 5.20 (m, 1H, N-CH), 7.38 (m, 3H), 7.49 (m, 2H), 7.68 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 7.79 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H), 8.69 (m, 4H, Perylen), 8.78 ppm (m, 4H, Perylen).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃):

δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.6, 31.7, 32.3, 54.8, 123.1, 123.2, 123.4, 126.4, 126.7, 127.3, 128.2, 128.8, 128.9, 129.5, 129.9, 131.9, 134.1, 135.2, 140.4, 141.9, 163.6 ppm.

UV/Vis (CDCl₃):

λ_{max} (*E*_{rel.}) = 460 (0.22), 490 (0.61), 527 nm (1.0).

Fluoreszenz (CDCl₃): $\lambda_{max} = 537, 580, 628 \text{ nm.}$ **Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$, $c = 1.886 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$,
Referenz: S-13 mit $\phi = 1.00$): 0.92****MS (70 eV) :** m/z (%) = 726 (6), 725 (19), 724 (33)[M⁺], 707 (5), 545 (5), 544 (22),
543 (56), 542 (100), 541 (13), 525 (4), 498 (5), 497 (7),
374 (4), 373 (18), 271 (5), 195 (4).**HRMS (C₄₉H₄₄N₂O₄):** Ber. m/z : 724.898;
Gef. m/z : 724.330.
 $\Delta = 0.568$.

5.2.3 Versuche der CuI-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen von funktionalisierten DPP-Farbstoffen mit N-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid oder 1,8-Naphtylimid

Allgemeine Versuchsvorschrift:

Das Carbonsäureimid (1 eqv.) wird in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) gelöst und anschließend mit Natriumhydrid (1.2 eqv, 60 proz. Dispersion in Mineralöl) versetzt. Nach zehnmütigem Rühren bei Raumtemperatur wird nacheinander Kupfer(I)iodid (1.2 eqv.) und das 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol (1.2 eqv.), gelöst in DMA, zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 180°C erhitzt. Der gesamte Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Nach dem Abkühlen unter Rühren wird in Salzsäure (2N, 100 mL) gegossen. Es wird zweimal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert und sodann nacheinander mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das rotbraune Rohprodukt mittels Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie hinsichtlich der gewünschten Zielverbindung untersucht.

5.2.3.1 Versuche der C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Variante A: unter Verwendung von N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.
Ansatz: *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 40 mL), Natriumhydrid (12 mg, 0.3 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl), Kupfer(I)iodid (60 mg, 0.3 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.15 g, 0.26 mmol),

2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.16 g, 0.3 mmol).

Nach der Aufarbeitung und Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektroskopisch nur die Ausgangsmaterialien sowie das debromierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 572 (7)[M⁺], 537 (10), 536 (33), 535 (12), 534 (33), 519 (4),
517 (4), 458 (5), 457 (34), 456 (100), 455 (5), 440 (5), 439 (17),
391 (3), 390 (18), 389 (32), 385 (11), 301 (7), 273 (3), 182 (25).

Variante B: unter Verwendung von 1,8-Naphtylimid

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 30 mL), Natriumhydrid (12 mg, 0.3 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl), Kupfer(I)iodid (55 mg, 0.3 mmol), 1,8-Naphtylimid (48 mg, 0.2 mmol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.15 g, 0.3 mmol).

Nach der Aufarbeitung und Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektrometrisch wiederum nur die Ausgangsmaterialien sowie das debromierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 538 (7), 537 (18), 536 (57), 535 (55), 534 (4), 519 (12), 517 (9),
466 (8), 458 (7), 457 (34), 456 (100), 455 (5), 440 (5), 439 (19),
386 (4), 385 (13), 301 (4), 231 (5), 197 (9).

5.2.3.2 Versuche der C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktionen von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Variante A: unter Verwendung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 35 mL), Natriumhydrid (10 mg, 0.3 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl), Kupfer(I)iodid (45 mg, 0.3 mmol), *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (0.12 g, 0.2 mmol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.13 g, 0.2 mmol).

Nach der Aufarbeitung und Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektrometrisch wiederum nur die Ausgangsmaterialien sowie das deiodierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 582 (8), 573 (4), 572 (10)[M⁺], 499 (4), 458 (7), 457 (44), 456 (100), 455 (6), 440 (16), 439 (53), 392 (7), 391 (27), 390 (5), 385 (23), 372 (8), 301 (15).

Variante B: unter Verwendung von 1,8-Naphtylimid

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 40 mL), Natriumhydrid (10 mg, 0.3 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl), Kupfer(I)iodid (55 mg, 0.3 mmol), 1,8-Naphtylimid (40 mg, 0.2 mmol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.14 g, 0.2 mmol).

Nach der Aufarbeitung und Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektrometrisch wiederum nur die Ausgangsmaterialien sowie das deiodierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 582 (7)[M⁺], 498 (4), 458 (6), 457 (39), 456 (100), 455 (6), 440 (15), 439 (50), 399 (5), 386 (7), 385 (20), 301 (13), 273 (5), 197 (76).

5.2.3.3 Versuch der C(Aryl)-*N*-Kupplungsreaktionen von 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion**Unter Verwendung von 1,8-Naphtylimid**

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 150 mL), Natriumhydrid (10 mg, 0.3 mmol, 60 proz. Dispersion in Mineralöl), Kupfer(I)iodid (55 mg, 0.3 mmol), 1,8-Naphtylimid (40 mg, 0.2 mmol), 1,4-Dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.1 g, 0.2 mmol).

Während der gesamten Reaktionsdauer ist im Dünnschichtchromatogramm kein neues Produkt in Form einer Bande zu sehen. Das Massenspektrum zeigt ebenfalls nur die Signale der eingesetzten Edukte. Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung konnte somit ebenfalls nicht beobachtet werden.

5.2.4 Versuche der Kupfer(II)acetat-katalysierten C(Aryl)-N-Kupplungsreaktionen von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid oder 1,8-Naphtylimid unter Sauerstoffatmosphäre

Allgemeine Versuchsvorschrift ^[109]:

2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (2.5 eqv.), das Carbonsäureimid (1 eqv.), Kupfer(II)acetat (2.5 eqv.), Triethylamin (3 eqv.) werden zusammen mit etwas Molekularsieb (4 Å) in Dichlormethan gelöst und unter Rühren moderat bei 40°C unter Rückfluß 24 Stunden lang erhitzt. Während der gesamten Reaktionszeit, die dünnenschichtchromatographisch kontrolliert wird, läßt man einen Sauerstoffstrom gelinde durch die Apparatur leiten. Dies wird derart bewerkstelligt, indem man über einen Schlenk-Aufsatz am Reaktionskolben mittels eines Gasballons Sauerstoff in die Apparatur einleitet. Der entstehende Druck wird durch ein T-Stück, mit zwei Hähnen und Blasenähler, das am oberen Ende des Rückflußkühlers angebracht ist, abgelassen und durch entsprechende Regulierung - pro Minute ca. 2 Gasblasen im Zähler - ein schwacher Sauerstoffstrom durch die Versuchsapparatur gelegt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das rote Rohprodukt mittels Massenspektrometrie und Dünnenschichtchromatographie hinsichtlich der gewünschten Zielverbindung untersucht.

Variante A: unter Verwendung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.
Ansatz: *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (40 mg, 69 µmol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.1 g, 0.2 mmol), Kupfer(II)acetat (32 mg, 0.2 mmol), Triethylamin (30 µL, 0.2 mmol), Dichlormethan (20 mL).

Nach der Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektroskopisch nur der eingesetzte Perylenfarbstoff sowie das reduzierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 912 (7), 911 (11), 572 (12)[M⁺], 458 (3), 457 (9), 456 (14), 455 (5), 392 (9), 391 (31), 390 (58), 183 (8), 181 (8).

Variante B: unter Verwendung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid und 1,1,2,2-Tetrachlorethan als hochsiedender Chlorkohlenwasserstoff

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (40 mg, 69 μ mol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-Dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.1 g, 0.2 mmol), Kupfer(II)acetat (35 mg, 0.2 mmol), Triethylamin (30 μ L, 0.2 mmol); 1,1,2,2-Tetrachlorethan (25 mL).

Variante B wird 12 Stunden bei 150°C unter Rückfluß erhitzt.

Nach der Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektroskopisch ebenso nur der eingesetzte Perylenfarbstoff sowie das reduzierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 912 (5), 911 (8), 572 (22)[M⁺], 458 (2), 457 (7), 456 (18), 455 (8), 392 (14), 391 (39), 390 (68), 183 (6).

Variante C: unter Verwendung von 1,8-Naphtylimid

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-Dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.1 g, 0.2 mmol), 1,8-Naphtylimid (20 mg, 0.1 mmol) Kupfer(II)acetat (32 mg, 0.2 mmol), Triethylamin (30 μ L, 0.2 mmol), Dichlormethan (25 mL).

Nach der Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektroskopisch nur das eingesetzte 1,8-Naphtylimid sowie das reduzierte Edukt 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 911 (3), 456 (4), 455 (5), 197 (90), 127 (22).

Variante D: unter Verwendung von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.1 g, 0.2 mmol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (60 mg, 0.1 mmol) Kupfer(II)acetat (36 mg, 0.2 mmol), Triethylamin (30 μ L, 0.2 mmol), Dichlormethan (20 mL).

An Hand des massenspektrometrischen Fragmentierungsmusters sowie des entsprechenden dünn-schichtchromatographischen Vergleichs mit authentischen Substanzen ergibt sich, daß das Rohprodukt aus den eingesetzten DPP-Edukten besteht. Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung konnte somit nicht beobachtet werden.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 913 (5), 912 (19), 911 (35), 910 (51), 806 (30), 584 (6),
583 (21), 582 (24), 565 (20), 456 (16), 455 (10), 208 (14),
207 (38).

Wie aus den Massenspektren auf den ersten Blick ersichtlich ist, liefern die Versuchsvarianten A bis D als Produkt die dimere Verbindung 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N,N,N*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dion (**131**) mit $m/z = 911$. Variante D läßt sogar eine Isolierung dieser Verbindung aus dem Rohprodukt zu. Mittels säulenchromatographischer Reinigung mit einer Mischung aus Ethylacetat und Isohexan (5:1) läßt sich nach anfänglicher Abtrennung der DPP-Edukte die Verbindung (**131**) als zinnoberroten Farbstoff gewinnen.

Ausbeute: 18 mg (17.6 %)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.3.2 auf.

Wie im Lauf der vorliegenden Versuchsreihe allerdings klar wird, entsteht die dimere Verbindung (**131**) nicht wie zuerst angenommen bei der Kupfer(II)acetat-katalysierten C-C-Kupplungsreaktion von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-Dihydro-3-(4'-pinakolatoboresterphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**127**), sondern vielmehr bei der Palladium-katalysierten Darstellung von Verbindung (**127**) selber. Etwaige Spuren und Verunreinigungsanteile der dimeren Verbindung (**131**) sind folglich unwissentlich mitgeschleppt worden. Siehe hierzu bitte den Abschnitt 5.1.5.2.5.

5.3 Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen

5.3.1 Versuche der Palladium-katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) mit *N,N*-substituierten 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionen

Allgemeine Versuchsvorschrift ^[114]:

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (1.25 eqv.), das *N,N*-substituierte 1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (1.0 eqv.), Tris-*o*-tolylphosphin (0.2 eqv.), Palladium(II)acetat (0.1 eqv.) und Triethylamin (1.25 eqv.) werden in Toluol gelöst und unter Rühren 12 Stunden bei 130°C unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das rote Rohprodukt wird mittels Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie hinsichtlich der gewünschten Zielverbindung untersucht.

Variante A: unter Verwendung von 2,5-*N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (92 mg, 0.2 mmol), 2,5-*N,N*-Bis-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (70 mg, 0.12 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (8 mg, 24 µmol), Palladium(II)acetat (8 mg, 26 µmol), Triethylamin (23 µL, 0.2 mmol), Toluol (75 mL).

Nach der Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektroskopisch nur der eingesetzte Perylenfarbstoff sowie das debromierte und decarboxylierte DPP-Edukt nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 613 (16), 612 (35)[M^+], 432 (17), 431 (55), 430 (67), 415 (46), 369 (20), 368 (100), 367 (29), 366 (90), 365 (12), 304 (30), 289 (81), 288 (68), 287 (23), 211 (9), 207 (7).

Variante B: unter Verwendung von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (90 mg, 0.2 mmol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-Dihydro-3-(4'-bromphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (65 mg, 0.1 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (10 mg, 36 µmol), Palladium(II)acetat (10 mg, 33 µmol), Triethylamin (25 µL, 0.2 mmol), Toluol (75 mL).

Nach der Befreiung vom Lösungsmittel resultiert ein Feststoff, in dem sich massenspektroskopisch wiederum nur der eingesetzte Perylenfarbstoff sowie das debromierte DPP-Edukt nachweisen lassen.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 612 (24)[M⁺], 537 (7), 536 (26), 535 (8), 534 (11), 519 (3),
458 (5), 457 (28), 456 (82), 455 (15), 432 (8), 431 (15),
430 (27), 415 (16), 304 (10), 301 (6), 207 (5).

5.3.2 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-N,N',N,N'-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (DPP- Bichromophor)

2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (60 mg, 103 μmol), Tetrabutylammoniumbromid (30 mg, 91 μmol), Palladium(II)acetat (12 mg, 40 μmol) und Triethylamin (0.3 mL, 2.0 mmol) werden unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) in Toluol (25 mL) bei 130°C 12 Stunden erhitzt. Nach ca. 20 Minuten läßt sich in der vorliegenden gelbleuchtenden Reaktionslösung ein Farbumschlag nach Rot erkennen, wobei im Laufe der Reaktion die rote Farbe an Tiefe zunimmt. Der gesamte Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase mit Wasser (10 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt, wobei zunächst nicht umgesetztes DPP-Edukt, sowie als Nebenprodukt in geringer Menge entstandenes 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion, entfernt wird. Man erhält das Produkt als leuchtend zinnoberroten Farbstoff durch Elution mit einer Dichlormethan/Methanol-Mischung (10:1).

Ausbeute: 46 mg (48.9 %)

Schmelzpunkt: 186 °C

R_F-Wert (Kieselgel, Dichlormethan, Methanol 10:1): 0.95

IR (ATR):

$\tilde{\nu}$ = 3058 w, 2953 m, 2923 s, 2854 m, 1726 m, 1668 s, 1612 m, 1591 m,
1568 w, 1520 m, 1493 m, 1448 m, 1389 m, 1269 m, 1212 w, 1162 w,
1120 m, 1091 s, 1074 s, 1004 m, 967 w, 919 w, 855 w, 824 cm⁻¹ s.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.82 (m, 12H, CH₃), 1.24 (m, 24H, CH₂), 1.61 (m, 8H, N-CH₂-CH₂),
3.78 (m, 8H, N-CH₂), 7.50 (m, 6H), 7.79 (m, 6H),
7.83 ppm (d, 4H, ³J = 9.0 Hz).

¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ = 14.1, 14.2, 22.6, 22.7, 26.6, 26.7, 29.6, 29.7, 31.4, 31.5, 42.1, 42.2, 110.0, 127.6, 128.1, 128.4, 128.9, 129.1, 129.5, 131.3, 142.6, 148.0, 148.8, 162.9, 162.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃):

$\lambda_{max} (\epsilon) = 494 \text{ nm} (33160)$.

Fluoreszenz (CHCl₃):

$\lambda_{max} = 538, 574 \text{ nm}$.

Fluoreszenz (solid):

$\lambda_{max} = 638 \text{ nm}$.

**Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$, $c = 3.207 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$,
Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.59**

MS (70 eV) :

m/z (%) = 912 (22), 911 (70)[M⁺], 910 (100), 909 (6), 894 (6), 893 (10), 840 (4), 839 (4), 456 (7), 455 (10), 438 (4), 149 (4).

C₆₀H₇₀N₄O₄ (911.24)

ber. C 79.09 , H 7.74 , N 6.15 ;
gef. C 79.08 , H 7.54 , N 6.17 .

GPC

Flow Rate : 1.00 mL/min
Temp. : 40°C
M_n : 1129
PD : 1.0168

5.3.3 4'-(2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-yl)-propen-2-yl-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (DPP-S13- Bichromophor, *cis-trans*-Isomerengemisch) ^[120]

Variante A: mit einer Versuchslaufzeit von 3 Stunden

Eine Lösung aus Triethylamin (0.3 mL, 2.0 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (28 mg, 85 μmol) wird unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in nicht getrocknetem *N,N*-Dimethylformamid (15 mL) 20 Minuten gut angerührt und sodann Tris-*o*-tolylphosphin (12 mg, 39 μmol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (50 mg, 86 μmol) und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (100 mg, 164 μmol) hinzugegeben. Die vorliegende Suspension wird mit Tetrahydrofuran (10 mL) homogenisiert, weitere 15 Minuten gerührt und abschließend mit Palladium(II)acetat (8 mg, 26 μmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 50°C 2½ Stunden erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

entfernt. Das fruchttrote Rohprodukt wird mittels Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie hinsichtlich der gewünschten Zielverbindung untersucht und nach positivem Befund säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Hierbei werden drei farbige Fraktionen eluiert, die das *N,N*-dihexylierte DPP-Edukt (1. Fraktion), das nicht umgesetzte Perylenbisimid (2. Fraktion) sowie das gewünschte Produkt (3. Fraktion) enthalten. Nach zwei weiteren säulenchromatographischen Trennungen von Fraktion 3 mit Dichlormethan und einer folgenden mit Dichlormethan/Acetonitril (10:1) gelingt es, die Zielverbindung (*cis-trans*-Isomerengemisch 1:1) zufriedenstellend aufzureinigen. Man erhält einen roten Farbstoff.

Eine Bestimmung der Ausbeute kann nicht vorgenommen werden, da das Produkt an der Glasgefäßwand als dünner Substanzfilm anhaftet und durch Acetonitril nicht zur Fällung gebracht werden kann.

Der Farbstoff zeigt im Dünnschichtchromatogramm neben dem Substanzfleck des Produkts auch einen kleinen nachlaufenden Substanzfleck eines Nebenproduktes, das sowohl säulen- wie dünnschichtchromatographisch (mittels Nanoplättchen, Fa. Machery & Nagel, Alugram Nano-Sil G/UV₂₅₄) nicht auftrennbar ist.

Ausbeute: < 3 mg (< 3.2 %) (ermittelt aus Differenz zum Tara-Wert des Glasgefäßes)

R_F-Wert (Kieselgel, Dichlormethan): 0.17

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 0.82 (t, 6H, CH₃), 0.85 (m, 6H, N-(CH₂)₅-CH₃), 1.18-1.38 (m, 28H, CH₂), 1.63 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 1.85 (m, 2H, α -CH₂), 2.25 (m, 2H, α -CH₂), 3.76 (m, 4H, N-CH₂), 4.85 (d, 2H, N-CH₂-C_{olefin.}), 5.19 (m, 1H, (CO)₂N-CH), 5.25 (d, 1H, ³J = 10.0 Hz, CH_{olefin.}), 5.36 (d, 1H, ³J = 16.0 Hz, CH_{olefin.}), 6.04 (m, 1H, CH_{olefin.}), 7.42 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 7.52 (m, 5H), 7.79 ppm (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 8.68 (m, 4H, Perylen), 8.75 ppm (m, 4H, Perylen).

UV/Vis (CHCl₃):

λ_{max} (*E_{rel.}*) = 458 (0.28), 490 (0.69), 526 nm (1.0).

Fluoreszenz (CHCl₃):

λ_{max} = 534, 576, 624 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute I (CHCl₃, λ_{exc} = 520 nm, c = 3.859·10⁻⁶ mol/L, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00

Fluoreszenzquantenausbeute II (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm, c = 3.859·10⁻⁶ mol/L, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00

Fluoreszenzquantenausbeute III (CHCl₃, λ_{exc} = 459 nm, c = 3.859·10⁻⁶ mol/L, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.63

MS (70 eV) :

m/z (%) = 1068 (4), 1067 (5)[M⁺], 682 (2), 612 (3), 572 (3), 469 (4),
471 (6), 470 (17), 469 (4), 456 (8), 455 (23), 453 (3), 431 (4),
430 (6), 416 (3), 415 (9), 404 (6), 391 (8), 390 (11), 297 (3),
281 (6), 277 (8), 263 (13), 262 (62), 261 (12), 247 (4), 230 (10),
208 (3), 207 (16), 197 (19), 185 (8), 184 (10), 183 (41).

HRMS (C₇₀H₇₄N₄O₆): Ber. m/z : 1067.3778;
Gef. m/z : 1067.5687.
 Δ = 0.1909.

GPC

Flow Rate : 1.00 mL/min
Temp. : 40°C
M_n : 1271
PD : 1.0260

Variante B: mit einer Versuchslaufzeit von 10 Tagen (Langzeitansatz)

Durchführung und Aufarbeitung nach obiger Versuchsvorschrift.

Ansatz: Triethylamin (0.3 mL, 2.0 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (30 mg, 91 μ mol), *N,N*-Dimethylformamid (15 mL), Tris-*o*-tolylphosphin (10 mg, 33 μ mol), 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3-(4'-iodphenyl)-6-phenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (50 mg, 86 μ mol), Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-(allylimid)-9,10-(1-hexylheptylimid) (100 mg, 82 μ mol), Tetrahydrofuran (10 mL) und Palladium(II)acetat (6 mg, 20 μ mol).

Das Reaktionsgemisch wird bei 50°C 10 Tage erhitzt.

Man erhält einen roten Farbstoff, eine Verbesserung der Ausbeute stellt sich gegenüber (A) nicht ein, und ist aus obigen Gründen ebenso nicht bestimmbar. Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter Variante A auf. Neben nicht umgesetzten Perylenbisimid, lässt sich bei der Aufarbeitung im zweiten Säulendurchgang statt des *N,N*-dihexylierten DPP-Edukts die entsprechende dimere Verbindung 3,3'-Biphenyl-4,4'-diyl-2,2',5,5'-*N,N,N,N'*-tetrahexyl-1,1',4,4'-tetrahydro-6,6'-diphenyl-bis-pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**131**) abtrennen und isolieren.

Ausbeute: 23 mg (14.7 %)

Das Produkt weist die gleichen spektroskopischen Daten wie unter 5.3.2 auf.

5.4 Diarylprolinol-Ether-katalysierte C-N-Kupplungsreaktionen

5.4.1 Darstellung von 2-(S)-2-[Bis-(3,5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilanyloxymethyl]pyrrolidin ^[133]

5.4.1.1 (S)-Pyrrolidin-1,2-dicarbonsäure-1-ethyl-2-methylester

Chlorameisensäureethylester (4.5 mL, 48 mmol) wird zu einer Lösung aus L-Prolin (2.5 g, 22 mmol) und Kaliumcarbonat (3.0 g, 22 mmol) in Methanol (30.0 mL) gegeben. Die weißflockige Suspension wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei es anfangs zu einer merklichen Wärmetönung unter gelegentlicher Gasentwicklung kommt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, das Produkt in Wasser (20 mL) aufgenommen und dreimal mit Dichlormethan extrahiert (je 50 mL). Die gesammelten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält ein weingelbes Öl.

Ausbeute: 4.3 g (98.6 %)

Brechungsindex: $\alpha_D^{20} = 1.4892$

Spezifischer Drehwert: $\alpha_D^{20} = -60.1^\circ$, $c = 0.98$, CHCl_3
(Lit.^[xy]: $\alpha_D^{25} = -60.3^\circ$, $c = 1.26$, CHCl_3)

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 2981 \text{ m}, 2882 \text{ m}, 1745 \text{ s}, 1696 \text{ s}, 1467 \text{ w}, 1415 \text{ s}, 1380 \text{ s}, 1346 \text{ s},$
 $1277 \text{ w}, 1198 \text{ m}, 1169 \text{ s}, 1118 \text{ m}, 1088 \text{ m}, 1037 \text{ m}, 1017 \text{ m}, 971 \text{ w},$
 $920 \text{ m}, 889 \text{ m}, 840 \text{ w}, 771 \text{ cm}^{-1} \text{ s}.$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 1.24 \text{ (t, 3H, CH}_3\text{)}, 1.94 \text{ (m, 2H, CH}_2\text{)}, 2.21 \text{ (m, 2H, CH}_2\text{)},$
 $3.57 \text{ (m, 2H, CH}_2\text{)}, 3.71 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}, 4.12 \text{ (q, 2H, CH}_2\text{)},$
 $4.32 \text{ ppm (m, 1H, CH)}.$

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 14.9, 24.5, 31.1, 46.9, 52.3, 59.1, 61.4, 154.9, 173.6 \text{ ppm}.$

MS (70 eV):

$m/z \text{ (%) = } 201 \text{ (2)}[\text{M}^+], 143 \text{ (15)}, 142 \text{ (69)}, 141 \text{ (4)}, 128 \text{ (6)}, 115 \text{ (3)}, 114 \text{ (45)},$
 $98 \text{ (16)}, 70 \text{ (100)}, 69 \text{ (11)}, 68 \text{ (31)}.$

5.4.1.2 2-(S)-2-[Bis(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)hydroxymethyl]-pyrrolidin

Magnesium (0.8 g, 34 mmol) wird unter sehr gelinder Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) in trockenem Diethylether vorgelegt (10 mL). Eine Lösung aus 2,5-Bis(trifluoromethyl)brombenzol (5.9 mL, 34 mmol) in Diethylether (20 mL) wird langsam hinzugegeben, die sich braunfärbende Grignard-Lösung wird eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird auf 0°C abgekühlt und sodann eine Lösung aus 2-(S)-Pyrrolidin-1,2-dicarbonsäure-1-ethyl-2-methylester (3.1 g, 16 mmol) in Diethylether (25 mL) gelinde hinzugegeben, wobei in der Reaktionslösung ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produktgemisch unter Rühren in eine Mischung aus Eis (200 mL) und gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (150 mL) eingetragen. Die nußbraune organische Phase wird zweimal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Als Rohprodukt erhält man ein dunkelbraunes Öl, welches säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt wird. Das gewünschte Produkt wird aus dem Eluat der zweiten Fraktion nach Entfernung des Laufmittels am Rotationsverdampfer als farbloser Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 4.2 g (45 %)

Schmelzpunkt: 115 °C

Spezifischer Drehwert: $\alpha_D^{20} = -49.8^\circ$, $c = 0.93$, CH₂Cl₂

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 1.03$ (m, 1H, CH), 1.21 (t, 3H, CH₃), 1.64 (m, 1H, CH), 1.79 (m, 1H, CH), 2.09 (m, 1H, CH), 2.93 (m, 1H, CH), 3.56 (m, 1H, CH), 4.12 (q, 2H, CH₂), 4.82 (dd, 1H, CH), 6.98 (s-breit, 1H, OH), 7.80 (s, 2H), 7.85 ppm (d, ³J = 20.0 Hz, 4H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25°C):

$\delta = 14.6, 23.4, 30.4, 48.2, 62.9, 66.9, 80.9, 121.9, 122.0, 122.1, 122.3, 124.6, 124.7, 127.7, 128.1, 131.1, 131.4, 131.5, 131.8, 131.9, 132.2, 145.3, 147.3, 158.9$ ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 596 (2)[M⁺], 579 (2), 578 (8), 552 (2), 455 (4), 242 (2), 241 (23), 213(13), 143 (9), 142 (100), 114 (10), 98 (12), 70 (38).

C₂₄H₁₉NO₃F₁₂ (596.8)

ber. C 48.32 , H 3.18 , N 2.34 ;

gef. C 48.30 , H 3.30 , N 2.33 .

5.4.1.3 2-(S)-Bis-(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)pyrrolidin-2-yl-methanol

2-(S)-2-[Bis(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)hydroxymethyl]-pyrrolidin (4.2 g, 7 mmol) werden in Methanol (20 mL) gelöst und sodann mit Kaliumhydroxid (4.3 g, 64 mmol, 85 proz.) langsam versetzt (Wärmetönung!). Die Reaktionslösung wird 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltene braune Rohsubstanz wird in Wasser (20 mL) aufgenommen, dreimal mit Dichlormethan (je 30 mL) extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein festes, dunkelbraunes Rohprodukt, das säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt wird. Das gewünschte Produkt wird aus dem Eluat der zweiten Fraktion nach Entfernung des Laufmittels am Rotationsverdampfer als schwach bernsteinfarbener Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 1.1 g (30 %)

Schmelzpunkt: 108 °C

Spezifischer Drehwert: $\alpha_D^{20} = -57.5^\circ$, $c = 1.10$, CH_2Cl_2

IR (ATR):

$\tilde{\nu} = 3406 \text{ w}, 2876 \text{ w}, 1745 \text{ s}, 1370 \text{ m}, 1275 \text{ s}, 1155 \text{ w}, 1123 \text{ s}, 1010 \text{ w}, 991 \text{ w}, 938 \text{ w}, 900 \text{ m}, 890 \text{ m}, 843 \text{ cm}^{-1} \text{ m}.$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C):

$\delta = 1.55$ (m-breit, 3H, $\text{CH}_2 + \text{OH}$), 1.79 (m, 2H, CH_2), 3.05 (m, 2H, CH_2), 4.34 (t, 1H, CH), 5.02 (s-breit, 1H, NH), 7.75 (s, 2H), 8.00 ppm (d, $^3J = 20.0$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C):

$\delta = 25.7, 26.9, 47.1, 64.4, 82.5, 119.3, 121.5, 121.7, 122.0, 124.7, 125.8, 126.2, 127.5, 131.8, 132.1, 132.2, 132.4, 146.6, 149.6$ ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 523 (1)[M^+], 507 (4), 506 (13), 455 (4), 454 (2), 435 (2), 242 (3), 241 (25), 214 (2), 213 (16), 163 (3), 111 (5), 83 (4), 71 (6), 70 (100), 69 (4), 68 (6).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NOF}_{12}$ (523.1)

ber. C 48.18, H 2.49, N 2.68 ;

gef. C 48.13, H 2.64, N 2.59 .

5.4.1.4 2-(S)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)-trimethylsilyloxymethyl]pyrrolidin

Eine Lösung aus 2-(S)-Bis-(3,5-bis-trifluoromethylphenyl)pyrrolidin-2-yl-methanol (1.0 g, 1.9 mmol) und Triethylamin (0.4 mL, 3 mmol) in Dichlormethan (15 mL) wird unter Kühlung mit einem Eisbad bei 0 °C mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester (TMSOTf, 0.5 mL, 3 mmol) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz des TMSOTf bei der gegebenen Temperatur gerührt unter Kontrolle des Reaktionsverlaufs mittels Dünnschichtchromatographie. Nach etwa 115 Minuten ist auf dem Dünnschichtchromatographie-Plättchen (Laufmittel Dichlormethan) der Substanzfleck 1 (TMSOTf, R_f -Wert: 0.28) nicht mehr zu erkennen, lediglich noch das Produkt (Substanzfleck 2). Sodann wird die Reaktion mit Wasser (20 mL) gequencht und das Produkt dreimal mit Dichlormethan (je 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das gelbe, ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Man erhält ein gelbstichiges Öl, das nach einigen Tagen zu einem farblosen Feststoff auskristallisiert und unter Argon aufbewahrt wird.

Ausbeute: 0.47 g (42 %)

Schmelzpunkt: 119 °C

R_f -Wert (Kieselgel, Dichlormethan): 0.72

Spezifischer Drehwert: $\alpha_D^{20} = -58.4^\circ$, $c = 0.95$, CH_2Cl_2

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = -0.8$ (s, 9H, CH_3), 1.12 (m, 1H, CH), 1.49-1.78 (m-breit, 3H, CH), 2.58 (m, 1H, CH), 2.93 (q, 1H, CH), 4.22 (t, 1H, CH), 5.10 (s-breit, 1H, NH), 7.77 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 8.00 ppm (d, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C):

$\delta = 2.1, 25.4, 27.7, 47.4, 64.5, 82.5, 121.7, 121.8, 122.4, 122.6, 124.2, 124.4, 128.2, 128.8, 130.9, 131.1, 131.6, 131.9, 146.5, 148.3$ ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 599 (17), 598 (100)[M^+], 524 (3), 455 (2), 321 (3), 214 (4), 213(3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NOSiF}_{12}$ (596.0)

ber. C 48.32, H 3.69, N 2.35 ;
gef. C 48.16, H 3.95, N 2.38 .

5.4.2 Versuch der enantioselektiven Addition von *N*-hetero-cyclischen Farbstoffen an *trans*-2-Pentenal - katalysiert mit Hilfe eines Diarylprolinol-Ethers bzw. seinen Derivaten

Allgemeine Versuchsvorschrift ^[131]:

2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilanyloxymethyl]pyrrolidin (15 mg, 0.03 mmol), *trans*-2-Pentenal (37 μ L, 0.4 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol) und der zu addierende *N*-Heterocyclus (0.25 mmol) werden in Dichlormethan (10 mL) 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die vorliegende Reaktionslösung wird sowohl während als auch nach dem Versuch dünnschicht-chromatographisch mit Hilfe authentischer Referenzsubstanzen kontrolliert, und bei Nachweis einer Umsetzung zusätzlich massenspektrometrisch analysiert.

Versuchsreihe Nr.1:

Als *N*-Heterocyclus wird *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (**32**) eingesetzt.

Variante 1A: unter Verwendung eines Diarylprolinol-Ethers

Durchführung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (125 mg, 0.2 mmol), 2-Pentenal (32 μ L, 0.3 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol), 2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilanyloxymethyl]pyrrolidin (13 mg, 0.02 mmol) und Dichlormethan (10 mL).

Variante 1B: unter Verwendung von *L*-Prolinol

Durchführung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (60 mg, 0.1 mmol), 2-Pentenal (16 μ L, 0.2 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol), *L*-Prolinol (1.0 mL, 0.02 mmol) und Dichlormethan (10 mL).

Variante 1C: unter Verwendung von Pyrrolidin

Durchführung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (120 mg, 0.2 mmol), 2-Pentenal (30 μ L, 0.3 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol), Pyrrolidin (2 μ L, 0.02 mmol) und Dichlormethan (10 mL).

Variante 1D: unter Verwendung von *L*-Prolin

Durchführung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid (100 mg, 0.2 mmol), 2-Pentenal (25 μ L, 0.2 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol), *L*-Prolin (3 mg, 0.03 mmol) und Dichlormethan (10 mL).

Versuchsreihe Nr.2:

Als *N*-Heterocyclus wird 2-*N*-Monohexyl-1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**106**) eingesetzt.

Variante 2A: unter Verwendung eines Diarylprolinol-Ethers

Durchführung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (55 mg, 0.15 mmol), 2-Pentenal (22 μ L, 0.2 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol), 2-(*S*)-2-[Bis-(3-5-bistrifluoromethylphenyl)trimethylsilanyloxymethyl]pyrrolidin (10 mg, 0.02 mmol) und Dichlormethan (10 mL).

Variante 2B: unter Verwendung von L-Prolinol

Durchführung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (40 mg, 0.1 mmol), 2-Pentenal (16 μ L, 0.2 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol), *L*-Prolinol (1.0 mL, 0.02 mmol) und Dichlormethan (10 mL).

Variante 2C: unter Verwendung von Pyrrolidin

Durchführung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (50 mg, 0.14 mmol), 2-Pentenal (20 μ L, 0.2 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol), Pyrrolidin (1 μ L, 0.03 mmol) und Dichlormethan (10 mL).

Variante 2D: unter Verwendung von L-Prolin

Durchführung nach obiger allgemeiner Versuchsvorschrift.

Ansatz: 2-*N*-Monohexyl-1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (50 mg, 0.14 mmol), 2-Pentenal (20 μ L, 0.2 mmol), Benzoesäure (3 mg, 0.03 mmol), *L*-Prolin (3 mg, 0.03 mmol) und Dichlormethan (10 mL).

Die Versuchsvarianten 1A bis -D sowie 2B bis -D werden zunächst jeweils 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich entsprechend der dünnschichtchromatographischen Kontrolle keine Umsetzung beobachten läßt, wird der jeweilige Ansatz weitere 24 Stunden gerührt. Es läßt sich in keinem Fall eine Umsetzung beobachten. Die Reaktionslösung von Versuchsvariante 2B (Verwendung von *L*-Prolinol) wird zusätzlich mittels Massenspektrometrie auf eine mögliche Umsetzung untersucht, allerdings ebenso ohne Befund.

Aufarbeitung Variante 2A:

Bei Versuchsvariante 2A (unter Verwendung des Diarylprolinol-Ethers) wird bereits nach einer Stunde im Dünnschichtchromatogramm eine Umsetzung beobachtet. Es wird noch weitere 60 Minuten weitergerührt und sodann das Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entfernt. Das rote Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Isopropanol (9:1) gereinigt, wobei die Glassäule, sowie der Auffangkolben zum Ausschluß von Licht vorsichtshalber mit Alufolie umwickelt werden. Das Eluat liefert nach dem Befund der Massenspektrometrie das gewünschte Addukt aus DPP-Farbstoff und *trans*-2-Pentenal, das 2-*N*-(1-Ethyl-3-propanal-1')-5-*N*-hexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**143**), als blaßroten Feststoff, allerdings in sehr niedriger Ausbeute, die aufgrund der geringen Menge an isolierbarer Substanz nicht bestimmt werden kann.

Ausbeute: < 2 mg (< 2.9 %) (ermittelt aus Differenz zum Tara-Wert des Glasgefäßes)

R_f -Wert (Kieselgel, Dichlormethan): 0.17

UV/Vis (CH_2Cl_2):

λ_{max} ($E_{\text{rel.}}$) = 455 (0.86), 483 (1.0), 516 nm (0.64).

MS (70 eV) :

m/z (%) = 456 (6), 455 (21)[M^+], 454 (68), 440 (3), 439 (11), 436 (14),
435 (73), 411 (3), 410 (7), 374 (5), 373 (28), 372 (100),
371 (6), 355 (21), 315 (7), 302 (16), 301 (36), 288 (30),
287 (7), 273 (6).

Mit Hilfe der chiroptischen Spektroskopie wird unmittelbar nach dem Säulendurchgang aus dem Eluat auf einen möglichen circulardichroistischen (CD-) Effekt geprüft, der sich jedoch nicht nachweisen läßt.

Eine Wiederholung von Versuchsvariante 2A liefert die gleichen analytischen Daten des gewünschten Addukts (**143**), führt allerdings nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute.

Die isolierte Substanz ist an der Luft und unter Licht nicht langzeitstabil und zerfällt nach wenigen Stunden. Das Zerfallsprodukt ergibt massenspektrometrische Daten, die nicht näher zugeordnet werden können.

MS (70 eV) :

m/z (%) = 481 (3), 431 (7), 393 (3), 381 (9), 343 (4), 331 (10), 319 (3),
293 (7), 281 (14), 269 (8), 255 (3), 243 (7), 231 (18),
219 (18), 207 (8).

5.5 4-*N,N*-Dimethylaminophenyl-substituierte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-*c*]pyrrole

5.5.1 Versuch der Kupfer(I)iodid-katalysierten Umsetzung von 1,4-Dihydro-3,6-di-(4'-bromphenyl)pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion mit methanolischer Dimethylamin-Lösung ^[44]

1,4-Dihydro-3,6-di-(4'-bromphenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (0.1 g, 0.2 mmol), Kupfer(I)iodid (25 mg, 0.13 mmol), Kaliumphosphat (0.19 g, 0.89 mmol), Ethandiol (50 μ L, 0.89 mmol), Isopropanol (1 mL) und Dimethylamin (0.5 mL, 1.0 mmol, 2M Lösung in Methanol) werden in einem Bombenrohr (sealed tube) zusammengegeben und unter Verschluss 24 Stunden unter Rühren bei 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die himbeerviolette Suspension mit Isopropanol in einen Glaskolben überführt und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt.

Die dunkelrote Festsubstanz ergibt massenspektrometrische Daten, die identisch mit dem eingesetzten 1,4-Diketo-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol sind. Eine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung kann somit nicht beobachtet werden.

5.5.2 Versuch der Darstellung von Tetrahydro-2,3,5,6-tetrakis-(4'-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo-[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion

5.5.2.1 *N*-(4'-*N,N*-Dimethylaminobenzyliden)-4-amino-*N,N*-dimethylanilin ^[135]

N,N-Dimethylanilin (1.3 mL, 10 mmol), Formaldehyd (1.1 ml, 12 mmol, 35 proz.) und rauchende Salzsäure (3 mL) werden zusammengegeben und unter Rühren auf 100°C erhitzt. Zu der leicht braunen Reaktionslösung wird sodann giftgrünes *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin (1.3 g, 9 mmol) beigemischt. Es kommt hierbei umgehend zu einem starken Aufschäumen der Reaktionslösung sowie zu einem roten Farbumschlag nach Rot. Nach dem Abklingen der Reaktion wird bei gegebener Temperatur noch weitere 10 Minuten gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser (15 mL) versetzt. Zum salzsauren Kondensationsprodukt wird dann über den Rückflußkühler Natronlauge (30 mL, 2N) hinzugegeben, wobei sofort ein senfgelber Feststoff ausfällt. Es wird 15 Minuten aufgekocht und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur über einer Porzellannutsche abfiltriert.

Der verbleibende gelbgrüne Filterkuchen wird mit Wasser (ca. 40 mL) gewaschen, im Trockenschrank über Nacht bei 100°C getrocknet und anschließend aus *n*-Butanol (30 mL) umkristallisiert. Man erhält einen senfgelben Feststoff.

Ausbeute: 1.2 g (49.8 %)

Schmelzpunkt: 233 °C (Lit. ^[135]: 235°C)

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2855 w, 2803 w, 1606 s, 1549 m, 1513 s, 1475 m, 1439 m, 1359 s, 1317 w, 1287 m, 1258 w, 1228 m, 1167 s, 1121 m, 1066 m, 1001 w, 967 w, 946 m, 882 m, 845 w, 817 s, 742 cm⁻¹ m.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 2.98 (s, 3H, (CH₃)₂N-), 3.08 (s, 6H, (CH₃)₂N-), 6.74 - 6.80 (m, 4H, arom. CH), 7.26 (d, 2H, ³J_{HH} = 9 Hz, arom. CH), 7.78 (d, 2H, ³J_{HH} = 9 Hz, arom. CH), 8.40 ppm (s, 1H, HC=N-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):

δ = 40.6, 41.3, 112.1, 113.6, 122.3, 125.6, 130.7, 142.7, 149.3, 152.5, 157.1 ppm.

MS (70 eV):

m/z [%] = 269 (2), 268 (20), 267 (100) [M⁺], 266 (22), 253 (14), 252 (28), 251 (7), 250 (8), 238 (5), 237 (14), 236 (8), 223 (2), 145 (2).

5.5.2.2 Versuch der Kondensation von Bernsteinsäure-diethylester mit *N*-(4'-*N,N*-Dimethylaminobenzyliden)-4-amino-*N,N*-dimethylanilin ^[134]

Unter Stickstoff werden Ethanol (50 ml) und Natrium (0.26 g, 11 mmol) vorgelegt. Sobald unter Rühren das Natrium abreagiert hat, wird Bernsteinsäurediethylester (0.35 mL, 2 mmol) zur Vorlage gegeben. Sodann wird *N*-(4'-*N,N*-Dimethylaminobenzyliden)-4-amino-*N,N*-dimethylanilin (1.0 g, 3.8 mmol, gelöst in 10 mL abs. Ethanol) zügig hinzugegeben und die Reaktionslösung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das graugrüne Rohprodukt wird mittels Massenspektrometrie hinsichtlich der gewünschten Zielverbindung untersucht. Die sich ergebenden massenspektrometrischen Daten können, ausgenommen von eingesetzten Bernsteinsäurediethylester, nicht näher zugeordnet werden. Eine Umsetzung zum gewünschten Produkt kann somit nicht beobachtet werden.

5.5.3 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4'-N,N-dimethylaminophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrolo-1,4-dion

Die Natriumamylat-Lösung wird analog zu 5.1.5.1.1 aus Natrium (0.35 g, 15 mmol) und *tert*-Amylalkohol (20 ml) unter Stickstoff hergestellt. Sodann wird 4-*N,N*-Dimethylaminobenzonitril (0.54 g, 3.7 mmol) in die Amylat-Lösung eingetragen. Anschließend wird über einen Zeitraum von 90 Minuten 4-Ethoxycarbonyl-5-(4'-dimethylaminophenyl)pyrrolin-2-on (1.0 g, 3.7 mmol) fünffach portioniert hinzugegeben. Die zunächst weingelbe Lösung färbt sich hierbei schwarzviolett. Nach erfolgter Zugabe der letzten Portion an Aryllactamester wird der Ansatz noch weitere 15 Minuten unter Rückfluß gerührt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, über Nacht stehen, und schlämmt sodann den dunklen Niederschlag durch Zusatz von 25 ml eines Methanol-Wasser-Gemisches (1:1) unter Rühren 1 Stunde auf. Hiernach ist die vorliegende Produktlösung annähernd homogen. Alle organischen Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer abgetrennt, sodann wird der Niederschlag aus der verbleibenden Lösung über einer D5-Glasfritte abgesaugt und mit wenig Wasser und Methanol gewaschen. Man erhält nach Trocknen über Nacht bei 100°C im Trockenschrank einen schwarzvioletten Farbstoff.

Ausbeute: 11 mg (0.9 %)

Schmelzpunkt: > 230 °C

UV/VIS (DMSO):

$$\lambda_{max} (\epsilon) = 519 (16140), 561 \text{ nm} (31120).$$

Fluoreszenz (DMSO):

$$\lambda_{max} = 582, 630 \text{ nm}.$$

Fluoreszenzquantenausbeute (DMSO, $\lambda_{exc} = 441 \text{ nm}$, $c = 1.294 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, Referenz: PTCTME mit $\Phi = 1.00$): 0.73

MS (70 eV):

$$m/z (\%) = 374 (22)[M^+], 266 (7), 207 (17), 125 (24), 123 (17), 113 (23).$$

HRMS (C₂₂H₂₂N₄O₂):

Ber. m/z: 374.654;

Gef. m/z: 374.174.

$$\Delta = 0.480.$$

5.5.4 Photobleichversuche von 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion

Lösungen von 1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (**70**) in Dimethylsulfoxid (DMSO) bleichen unter Aussetzung von Tageslicht aus. Zur UV/VIS-spektroskopischen Untersuchung der Photobleichung werden zwei gleiche Ansätze durchgeführt:

1,4-Dihydro-3,6-bis-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrolo-1,4-dion (3 mg, 8 μ mol) wird in DMSO (5 mL) unter Rühren gelöst. Die Lösung wird fortwährend dem Innenlicht des Laborabzugs ausgesetzt. Im Abstand von 24 Stunden werden Proben gezogen und UV/VIS-Spektren aufgenommen. Die Lösung wird im Laufe der ersten 24 Stunden farblos.

UV/VIS (DMSO):

Die Intensitäten sind jeweils pro Ansatz auf die Intensität des Maximums im Spektrum zu Beginn bezogen.

Ansatz Nr. 1 :

zu Beginn : $\lambda_{max} (E_{rel.}) = 380 (0.29), 519 (0.52), 561 \text{ nm} (1.0).$
nach 24 h : $\lambda_{max} (E_{rel.}) = 380 (0.32), 519 (0.17), 561 \text{ nm} (0.33).$
nach 48 h : $\lambda_{max} (E_{rel.}) = 380 (0.12), 519 (0.14), 561 \text{ nm} (0.22).$

Ansatz Nr. 2 :

zu Beginn : $\lambda_{max} (E_{rel.}) = 380 (0.29), 519 (0.52), 561 \text{ nm} (1.0).$
nach 24 h : $\lambda_{max} (E_{rel.}) = 380 (0.30), 519 (0.17), 561 \text{ nm} (0.26).$
nach 48 h : $\lambda_{max} (E_{rel.}) = 380 (0.32), 519 (0.09), 561 \text{ nm} (0.16).$

5.6 Ozonisierung von 1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion („Ferrari-Rot“)^[140]

1,4-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (0.11 g, 0.38 mmol) wird in Dichlormethan (15 mL) unter Rühren aufgeschlämmt. Die vorliegende rote Dispersion wird sodann einer Ozonisierung unterworfen, indem ein Ozon-Gasstrom (60 proz. Ozon/Sauerstoff-Gemisch, Fließgeschwindigkeit 1 L/h, Sander Labor-Ozonisator) mittels einer Pasteurpipette, die in die Dispersion bis fast auf den Boden des verwendeten Dreihalskolbens hineinreicht, unter Rühren bei Raumtemperatur eingeleitet wird. Die Ozonisierung wird so lange durchgeführt, bis aus der roten Dispersion gänzlich eine goldgelbe Lösung hervorgeht. Nach ca. 10 Minuten wird die Ozonisierung beendet, am Dreihalskolben macht sich deutlich Verdunstungskälte bemerkbar.

Sodann wird Dimethylsulfid (0.2 mL, 2 mmol) zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Man läßt innerhalb 90 Minuten auf Raumtemperatur erwärmen und wäscht die orangerote Reaktionslösung mit Wasser (15 mL), trocknet über Magnesiumsulfat und lagert die vorliegende goldgelbe Produktlösung in einem Braunglaskolben. Die Lösung wird umgehend mittels Massenspektrometrie und UV/VIS-Spektroskopie hinsichtlich möglicher Entstehungsprodukte untersucht.

UV/VIS (CH₂Cl₂, 1. Versuch):

$$\lambda_{max} (E_{abs.}) = 378 (0.30), 469 \text{ nm} (0.08).$$

UV/VIS (CH₂Cl₂, 2. Versuch):

$$\lambda_{max} (E_{abs.}) = 403 (0.40), 469 \text{ nm} (0.4).$$

MS (70 eV):

$$m/z (\%) = 193 (9), 165 (5), 155 (3), 153 (4), 151 (5), 149 (10), 147 (7), 145 (4), 141 (4), 139 (6), 137 (6), 135 (4), 127 (6), 125 (11), 123 (8), 122 (5), 121 (12), 113 (7), 112 (5), 111 (18), 110 (5), 109 (12), 107 (4), 106 (9), 105 (100), 104 (12), 103 (7), 97 (25).$$

HRMS (Benzamid, C₇H₇NO): Ber. m/z: 121.128;
Gef. m/z: 121.052.
 $\Delta = 0.076.$

HRMS (Benzaldehyd, C₇H₆O): Ber. m/z: 105.977;
Gef. m/z: 105.034.
 $\Delta = 0.943.$

Der Ozonisierungsversuch wird zweimal durchgeführt. Dabei erhält man die gleichen analytischen Daten, wobei sich allerdings geringfügige Abweichungen bei den UV/VIS-Spektren ergeben. Als hauptsächliche Reaktionsprodukte lassen sich mittels GC-MS eindeutig Benzamid und Benzaldehyd identifizieren, von denen aus der Reaktionslösung ebenso hochauflösende Massenspektren aufgenommen werden können. Ein Dünnschichtchromatogramm der Reaktionslösung mit authentischen Referenzsubstanzen untermauert dieses Ergebnis.

6. Literaturverzeichnis

- [1] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477-500.
- [2] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309-1343.
- [3] M. Kardos, D.R.P. 276357, 14.06.1913, [*Chem. Abst.* **1914**, *8*, 3243].
- [4] W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert, *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*, Springer Verlag, Berlin, **1999**, 299-314, ISBN 3-540-64451-2.
- [5] D.G. Farnum, G. Metha, F.P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *29*, 2549-2552.
- [6] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**, 858-859, ISBN 3-7776-0808-4.
- [7] O. Wolfbeis, *10th. Conference on Methods and Applications of Fluorescence - Book of Abstracts*, Salzburg, 09.-12.09.2007, 243.
- [8] Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 203-213.
- [9] H. Zollinger, *Color Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 332-344, ISBN 3-906390-23-3.
- [10] H.M. Smith, *High Performance Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 159-184, ISBN 3-527-30204-2.
- [11] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 487-494, ISBN 3-527-30576-9.
- [12] H. Langhals, T. Potrawa, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1075-1078.
- [13] A. Iqbal, J. Pfenninger, A.C. Rochat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 615-643.
- [14] L. Cassar, A. Iqbal, (Ciba-Geigy AG), *Eur.Pat.Appl.* EP 94911 A2, 23.11.1983, [*Chem. Abstr.* **1984**, *100*, P87260 q].
- [15] J. Pfenninger, A. Iqbal, A.C. Rochat, (Ciba-Geigy AG), *Eur.Pat.Appl.* EP 184981 A1, 18.06.1986, [*Chem. Abstr.* **1986**, *105*, P226339 r].
- [16] E. Daltrozzo, A.Zumbusch, G.M. Fischer, A.P. Ehlers, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3824-3827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 3709-3712.
- [17] J. Heilmann, *Chemie in unserer Zeit* **2007**, *41*, 383, Abbildung **6**, mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr. D. Fischer-Henningsen, Verlag Wiley-VCH, Weinheim.
- [18] H. Brockmann, E.H. v. Falkenhausen, A. Dorlars, *Naturwiss.* **1950**, 540.

- [19] H. Brockmann, F. Kluge, H. Muxfeldt, *Chem. Ber.* **1957**, 2302-2318.
- [20] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 2, Academic Press, London, **1964**, 27.
- [21] J.W. Cook, C.L. Hewett, I. Hieger, *J. Chem. Soc.* **1933**, 396.
- [22] E. Clar, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1932**, 65, 848.
- [23] T. Förster, *Naturwiss.* **1946**, 33, 166-175.
- [24] H. Langhals, S. Demming, H. Huber, *Spectrochimica Acta* **1988**, 44, 1189-1193.
- [25] D. Ranganathan, S. Ranganathan, *Further Challenging Problems in Organic Reaction Mechanisms*, Academic Press, New York, **1980**, 206-208.
- [26] W.O. Emery, *Ann. Chem.* **1890**, 260, 137-160.
- [27] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309-1343.
- [28] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.
- [29] E. Jelly, *Nature* **1936**, 138, 1009.
- [30] J. Mizuguchi, G. Wooden, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1264-1274.
- [31] J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1817-1821.
- [32] R.E. Buckles, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 88-98.
- [33] H. Reich, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2248-2257.
- [34] H. Langhals, T. Potrawa, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1075-1078.
- [35] J.S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal, *Nature* **1997**, 388, 131.
- [36] L. Grehn, U. Ragnarsson, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 291-296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 296-301.
- [37] H. Langhals, *persönliche Mitteilung*.
- [38] J. Klitschke, *Diplomarbeit*, Universität München, **2004**.
- [39] H. Langhals, R. Kollfrath, J. Lindner, *Macromol. Rep.* **1995**, A32, 415-423.
- [40] B.M. Andersen, *Chimia* **2006**, 60, 554-560.
- [41] I.E. Wrona, A.E. Garbada, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15026-15027.
- [42] F. Würthner, C. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9716-9725.
- [43] S.L. Buchwald, A. Klapars, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3667-3669.

- [44] F.Y. Kwong, A. Klapars, S.L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, 4, 581-584.
- [45] F.Y. Kwong, A. Klapars, S.L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, 4, 793-796.
- [46] J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1433-1456.
- [47] B.J. Alloway, D.C. Ayres, *Schadstoffe in der Umwelt*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**, 175-185, ISBN 3-86025-361-1.
- [48] A.I Vogel, *A text-book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis*, 3. Auflage, Longmans, London, **1961**, 608-611.
- [49] R.G.R. Bacon, A. Karim, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1973**, 272-278.
- [50] S. Ebine, S. Akabori, *Synth. Commun.* **1981**, 13, 472-473.
- [51] B. Metten, *Tetrahedron* **2006**, 62, 6018-6028.
- [52] M.A. Evans, *Arch. Pharm. Med. Chem.* **2003**, 336, 181-190.
- [53] B.S. Burnham, *Molecules* **2004**, 9, 135-157.
- [54] M. Kodomari, K. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 306-308.
- [55] J.Baraluenga, G.Valencia, *Chem. Com.*, **1996**, 106, 1505-1506.
- [56] C.A. Horiuchi, J.Y. Satoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 2459-2462.
- [57] C. Rüchardt, G. Kratt, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3250-3251.
- [58] D.P. Specht, P.A. Martic, S. Farid, *Tetrahedron* **1982**, 39, 1203-1211.
- [59] H. Langhals, K. Fritzsche, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2275-2286.
- [60] J.H. Billman, R.V. Cash, *J. Amer. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2499-2501.
- [61] B. Bergmann, *Zeitschrift für Physik. Chemie* **1932**, B 17, 119.
- [62] H.G. Becker, K. Schwetlick, *Organikum*, 20. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 195-198, ISBN 3-527-29719-7.
- [63] T. Weyl, H. Houben, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1952**, Bd. VIII, 325.
- [64] G.A. Olah, T. Keumi, *Synth. Commun.* **1979**, 112.
- [65] J. Geuze, J. Soeterbroek, P.E. Verkade, B.M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1956**, 75, 301-305.
- [66] M.S. Newman, L.F. Lee, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4468-4469.

- [67] J. Fabian, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1197-1226.
- [68] H. Langhals, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4422-4424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 4286-4288.
- [69] D. Barillier, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, 8, 79-85.
- [70] R. Mayer, J. Fabian, H. Viola, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 31, 109-122.
- [71] D. Barillier, P. Rioult, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 444-448.
- [72] L. Weil, *Mh. Chem* **1908**, 29, 895-908.
- [73] J. Klingel, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1885**, 18, 2688-2694.
- [74] F. Ullmann, *Annal. Chem.* **1903**, 327, 104.
- [75] H. Staudinger, N. Kon, *Ann. Chem.* **1911**, 348, 111.
- [76] E.R. Katzenellenbogen, G.E.K. Branch, *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1615-1619.
- [77] R. Wizinger, S. Losinger, P. Ulrich, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 5-12.
- [78] J.J. Li, *Name Reactions – A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*, Springer, Heidelberg, **2002**, 70, ISBN 3-540-43024-5.
- [79] J.P. Guthrie, J. Cossar, A.Klym, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2154-2159.
- [80] E.V. Dehmlow, R. Thieser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 297-300.
- [81] S. Hünig, *Chem. Ber.* **1952**, 85, 1056-1060.
- [82] H.G. Becker, K. Schwertlick, *Organikum*, 20. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 361-362, ISBN 3-527-29719-7.
- [83] S.K.Singh, K.R. Yeleswarapu, *Org. Biomol Chem.* **2004**, 2, 2442-2450.
- [84] H. Langhals, *persönliche Mitteilung*.
- [85] S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Integriertes Organisches Praktikum*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1997**, 670-671, ISBN 3-527-25855-0.
- [86] P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim. France* **1953**, 86, 93-99.
- [87] J. E. Dubois, *Tetrahedron* **1973**, 29, 3943-3957.
- [88] J. Decombe, *Bull. Soc. Chim. France* **1951**, 249, 416-417.
- [89] H. Gilman, R. H. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1265-1270.

- [90] H. Langhals, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3831-3854.
- [91] H. Langhals, E. Wistuba, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3813-3830.
- [92] C. Tegner, *Acta Chim. Scand.* **1952**, *6*, 782-789.
- [93] H. Langhals, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1974**.
- [94] R.E. Bowman, *J. Chem. Soc.* **1950**, 322-325.
- [95] R.F. Heck, C.B. Ziegler, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2949-2952.
- [96] B.M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285-307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259-281.
- [97] H. Tröster, E. Spitschka, (Hoechst AG), D.O.S. 3008420, 05.03.1980, [*Chem.Abst.* **1982**, *96*, P8149 h].
- [98] H. Tröster, *Dyes Pigm.* **1984**, *5*, 171-177.
- [99] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641-4645.
- [100] M. Rauscher, *Diplomarbeit*, Universität München, **2004**.
- [101] H. Langhals, J. Karolin, L.B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 2919-2922.
- [102] A.R. Rabindranath, I. Heim, B. Tieke, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8250-8256.
- [103] W. Deng, L. Liu, Q.X. Guo, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2311-2315.
- [104] H. Oedinger, F. Möller, K. Eiter, *Synthesis* **1972**, 591-598.
- [105] N. Ghosh, *Synlett* **2004**, *3*, 574-575.
- [106] H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110-2116.
- [107] H. Langhals, *persönliche Mitteilung*.
- [108] M. Adams, M.W. Holman, *Chemical Physics Letters* **2005**, *413*, 501-505.
- [109] E.T. Chernick, M.J. Ahrens, K.A. Scheidt, M.R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1486-1489.
- [110] A. Suzuki, N. Miyaoura, M. Murata, T. Ishiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018-11020.
- [111] N. Miyaoura, M. Murata, T. Ishiyama, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [112] K. Rotkiewicz, K.H. Grellmann, Z.R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315-318.

- [113] F. Diederich, P.J. Stang, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, New York, **1998**, 99-166, ISBN 3-527-2942-1.
- [114] R.F. Heck, *Org. Reactions* **1982**, 27, 345-390.
- [115] T.W. Green, P.G.M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1999**, 518-525, 736-739, ISBN 0-471-16019-9.
- [116] F. Ullmann, *Ann. Chem.* **1904**, 332, 38-40.
- [117] I. Capanec, *Synthesis of Biaryls*, Elsevier Science & Techno, Amsterdam, **2004**, 59-65, ISBN 0-08-044412-1.
- [118] R.O.C. Norman, F.R.S. Clark, C.B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 121-125.
- [119] M. Lemaire, J. Hassan, C. Hathroubi, *Tetrahedron* **2001**, 57, 7845-7855.
- [120] T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, 52, 10113-10130.
- [121] H. Langhals, F. Süßmeier, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 309-311.
- [122] M. Schwoerer, H.C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 107-156, ISBN 3-527-2942-1.
- [123] A.S. Davydov, *Theory Of Molecular Excitons*, trans. H. Kasha, M. Oppenheimer Jr., Mc Graw-Hill, New York, **1962**.
- [124] G.B. Dutt, V.J.P. Srivatsavoy, A.V. Sapre, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9705-9710.
- [124a] H. Langhals et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.
- [125] B. Röder, *Einführung in die molekulare Photobiophysik*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1999**, 61-62, ISBN 3-519-03241-4.
- [126] B. Röder, *Einführung in die molekulare Photobiophysik*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1999**, 64-65, ISBN 3-519-03241-4.
- [127] D.W.C. MacMillan, G. Lelais, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 487-631.
- [128] K.A. Jørgensen, A. Kjærsgaard, T.C. Wabnitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18296-18304.
- [129] K.N. Houk, S. Bahmanyar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12911-12912.
- [130] K.N. Houk, S. Bahmanyar, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16-17.
- [131] K.A. Jørgensen, M. Marigo, M. Nielsen, P. Diner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2029-2033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 2044-2048.

- [132] M.A. Ghannoum, L.B. Rice, *Clin. Microbiol. Rev.* **1999**, *12*, 501-517.
- [133] K.A. Jørgensen, N. Halland, (Aarhus University), WO 2005/080298, 11.02.2005, [*Chem. Abst.* **2005**, 140, K200594].
- [134] J.M. Sprake, K.D. Watson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1976**, 5-8.
- [135] R. Gawinecki, *Polish Journal of Chemistry* **1988**, *62*, 799-806.
- [136] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Auflage, CRC Press Inc., New York, **2003**, ISBN 0-849-30484-9.
- [137] S.J. Angyal, *Org. React.* **1954**, *8*, 197-217.
- [138] J.W. Baker, N.S. Nathan, C.W Shopper, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 1847-1850.
- [139] K. Gaiorowski, V. Merz, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1885**, *18*, 1001-1003.
- [140] K. Schwetlick, *Organikum*, 12. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1974**, 295-299.

Ergänzende Kristallographische Daten

1.) 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

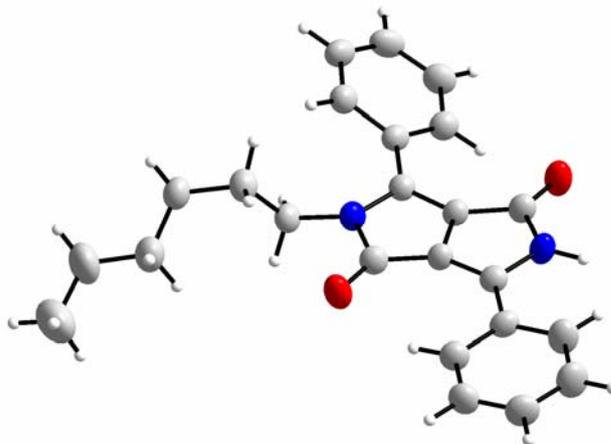


Tabelle 12: Kristallographische Daten von 2-*N*-Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

2- <i>N</i> -Monohexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion (106)	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₂
<i>M</i> [g/mol]	372.46
Farbe	Orangerot
Habitus	Rod
Dimension [mm]	0.05, 0.06, 0.25
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (No. 14)
<i>a</i> / Å	4.9879(1)
<i>b</i> / Å	26.5042(11)
<i>c</i> / Å	14.9243(6)
α	90
β	97.603(2)
γ	90
<i>V</i> _{EZ} / Å ³	1955.65(12)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.265
μ / mm ⁻¹ (Mo-K α)	0.081
<i>F</i> (000)	792
Temperatur [K]	200
λ / Å	0.71073
θ	3.2 \leq θ \leq 25.0
Indizierungsbereich	-5 \leq <i>h</i> \leq 5 -31 \leq <i>k</i> \leq 31 -17 \leq <i>l</i> \leq 17
gemessene Reflexe	6681
unabhängige Reflexe	3420
R _{Int}	0.046
beobachtete Reflexe	2059
Reflexe	3420

Parameter	257
R	0.0524
wR ₂	0.1498
S	1.03
Wichtung	0.081300, 0.051400
Q _{max} / V (e / Å ³)	-0.27, +0.20

Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x10³) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	0.1483(3)	0.22578(6)	0.90501(11)	0.0562(6)
O2	0.7070(3)	0.04592(6)	1.07426(11)	0.0568(6)
N1	0.5093(3)	0.21382(7)	1.01774(12)	0.0420(6)
N2	0.3291(4)	0.05892(8)	0.96904(13)	0.0452(7)
C1	0.2969(4)	0.19656(9)	0.95202(15)	0.0426(8)
C2	0.3158(4)	0.14230(8)	0.95697(14)	0.0370(7)
C3	0.1886(4)	0.09868(9)	0.92419(14)	0.0391(8)
C4	- 0.0471(4)	0.08996(9)	0.85716(14)	0.0405(8)
C5	- 0.1744(4)	0.13065(10)	0.81044(15)	0.0469(8)
C6	- 0.3989(5)	0.12292(10)	0.74705(16)	0.0526(9)
C7	- 0.4981(5)	0.07527(10)	0.72948(16)	0.0558(9)
C8	- 0.3743(5)	0.03465(10)	0.77515(18)	0.0627(10)
C9	- 0.1504(4)	0.04184(10)	0.83907(17)	0.0563(9)
C10	0.5490(4)	0.07533(9)	1.02945(15)	0.0431(8)
C11	0.5385(4)	0.12979(8)	1.02297(14)	0.0374(8)
C12	0.6543(4)	0.17353(8)	1.06057(14)	0.0370(7)
C13	0.8769(4)	0.17885(9)	1.13446(14)	0.0381(8)
C14	0.9079(4)	0.22112(9)	1.19121(15)	0.0451(8)
C15	1.1236(5)	0.22419(10)	1.25946(16)	0.0502(9)
C16	1.3079(5)	0.18564(11)	1.27419(16)	0.0538(9)
C17	1.2734(4)	0.14285(10)	1.22118(16)	0.0504(9)
C18	1.0601(4)	0.13930(9)	1.15209(15)	0.0437(8)
C19	0.5902(4)	0.26681(8)	1.01479(16)	0.0428(8)
C20	0.4226(4)	0.30285(9)	1.06359(17)	0.0497(8)
C21	0.5037(5)	0.35732(9)	1.05199(16)	0.0533(9)
C22	0.4049(6)	0.37933(10)	0.96052(19)	0.0677(11)
C23	0.5089(7)	0.43271(12)	0.9471(2)	0.0956(16)
C24	0.3974(8)	0.45607(15)	0.8615(2)	0.1242(19)

Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x10³) der Wasserstoffatome.

Atom	x	y	z	U_{iso}
H2	0.312(5)	0.0254(11)	0.9537(16)	0.065(8)
H5	-0.10680	0.16380	0.82210	0.0560
H6	-0.48510	0.15090	0.71550	0.0630
H7	-0.65230	0.07020	0.68580	0.0670
H8	-0.44280	0.00160	0.76270	0.0750

H9	-0.06680	0.01370	0.87080	0.0680
H14	0.78000	0.24780	1.18280	0.0540
H15	1.14450	0.25340	1.29670	0.0600
H16	1.45770	0.18840	1.32040	0.0650
H17	1.39720	0.11560	1.23220	0.0600
H18	1.03840	0.10960	1.11630	0.0520
H19A	0.57830	0.27740	0.95080	0.0510
H19B	0.78190	0.26980	1.04180	0.0510
H20A	0.22900	0.29860	1.03980	0.0600
H20B	0.44560	0.29440	1.12880	0.0600
H21A	0.43240	0.37800	1.09880	0.0640
H21B	0.70350	0.35970	1.06240	0.0640
H22A	0.20470	0.37990	0.95220	0.0810
H22B	0.46270	0.35710	0.91330	0.0810
H23A	0.46460	0.45420	0.99740	0.1140
H23B	0.70830	0.43160	0.95050	0.1140
H24A	0.47040	0.49030	0.85830	0.1870
H24B	0.19990	0.45770	0.85770	0.1870
H24C	0.44710	0.43590	0.81120	0.1870

**Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$);
 Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin\Theta/\lambda)^2$ für isotrope Atome
 und $T = 2(\pi^2)\sum_i(h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome.
Astar(i) entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices.**

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0573(10)	0.0413(11)	0.0629(11)	0.0088(9)	-0.0186(9)	0.0019(8)
O2	0.0555(10)	0.0390(10)	0.0666(11)	-0.0022(9)	-0.0260(9)	0.0061(8)
N1	0.0413(10)	0.0353(12)	0.0463(11)	-0.0001(9)	-0.0057(9)	-0.0050(9)
N2	0.0444(11)	0.0345(13)	0.0510(12)	-0.0056(10)	-0.0150(9)	0.0039(10)
C1	0.0395(12)	0.0421(15)	0.0437(14)	0.0001(12)	-0.0034(11)	-0.0011(11)
C2	0.0365(11)	0.0340(14)	0.0380(13)	-0.0016(10)	-0.0042(10)	0.0024(10)
C3	0.0366(12)	0.0403(15)	0.0392(13)	-0.0013(11)	0.0006(10)	0.0030(10)
C4	0.0361(12)	0.0445(15)	0.0384(13)	-0.0061(11)	-0.0042(10)	0.0009(11)
C5	0.0461(13)	0.0456(16)	0.0450(14)	0.0000(12)	-0.0087(11)	.0003(11)
C6	0.0530(14)	0.0494(17)	0.0505(15)	0.0047(13)	-0.0117(12)	0.0047(13)
C7	0.0481(14)	0.0611(19)	0.0518(15)	-0.0023(14)	-0.0177(12)	-0.0023(13)
C8	0.0606(16)	0.0516(18)	0.0674(18)	-0.0045(14)	-0.0234(14)	-0.0082(14)
C9	0.0529(14)	0.0476(17)	0.0617(17)	-0.0011(13)	-0.0178(13)	0.0023(12)
C10	0.0421(13)	0.0392(16)	0.0446(14)	-0.0026(12)	-0.0071(11)	0.0035(11)
C11	0.0370(12)	0.0346(14)	0.0384(13)	-0.0022(11)	-0.0037(10)	0.0020(10)
C12	0.0361(11)	0.0360(14)	0.0381(12)	-0.0005(11)	0.0016(10)	0.0005(10)
C13	0.0365(12)	0.0394(15)	0.0373(13)	-0.0015(11)	0.0004(10)	-0.0073(10)
C14	0.0482(13)	0.0400(14)	0.0451(14)	0.0005(12)	-0.0008(11)	-0.0047(11)
C15	0.0597(15)	0.0477(16)	0.0403(14)	-0.0036(12)	-0.0041(12)	-0.0139(13)
C16	0.0509(15)	0.0635(19)	0.0426(14)	0.0046(14)	-0.0101(11)	-0.0003(12)
C18	0.0410(13)	0.0443(15)	0.0435(14)	-0.0022(11)	-0.0029(11)	-0.0024(11)
C19	0.0438(13)	0.0356(15)	0.0476(14)	0.0001(11)	0.0014(11)	-0.0063(10)
C20	0.0503(13)	0.0404(15)	0.0583(16)	0.0001(12)	0.0063(12)	-0.0008(12)
C21	0.0628(16)	0.0382(15)	0.0571(16)	-0.0042(12)	0.0012(13)	-0.0013(12)
C22	0.088(2)	0.0442(17)	0.0674(19)	-0.0006(14)	-0.0032(15)	0.0074(15)
C23	0.139(3)	0.050(2)	0.092(3)	0.0148(18)	-0.006(2)	0.0107(19)
C24	0.191(4)	0.080(3)	0.100(3)	0.025(2)	0.013(3)	.028(3)

Bindungslängen [Å]:

O1–C1	1.226(3),	O2–C10	1.240(3),	N1–C1	1.421(3),	N1–C12	1.396(3),
N1–C19	1.464(3),	N2–C3	1.388(3),	N2–C10	1.394(3),	N2–H2	0.92(3),
C1–C2	1.442(3),	C2–C3	1.377(3),	C2–C11	1.423(3),	C3–C4	1.458(3),
C4–C5	1.391(3),	C4–C9	1.389(3),	C5–C6	1.382(3),	C6–C7	1.369(4),
C7–C8	1.376(4),	C8–C9	1.383(3),	C10–C11	1.447(3),	C11–C12	1.381(3),
C12–C13	1.464(3),	C13–C14	1.401(3),	C13–C18	1.393(3),	C14–C15	1.383(3),
C15–C16	1.373(4),	C16–C17	1.380(4),	C17–C18	1.383(3),	C19–C20	1.518(3),
C20–C21	1.515(3),	C21–C22	1.506(4),	C22–C23	1.529(4),	C23–C24	1.462(4).

Bindungswinkel [°]:

C1–N1–C12	111.32(18),	C1–N1–C19	118.14(18),	C12–N1–C19	128.28(17),
C3–N2–C10	112.3(2),	C3–N2–H2	126.2(15),	C10–N2–H2	120.1(16),
O1–C1–N1	122.0(2),	N1–C1–C2	104.36(18),	O1–C1–C2	133.6(2),
C1–C2–C11	107.91(18),	C1–C2–C3	142.6(2),	C3–C2–C11	09.33(19),
N2–C3–C4	121.4(2),	N2–C3–C2	106.66(18),	C2–C3–C4	132.0(2),
C5–C4–C9	118.8(2),	C3–C4–C5	119.6(2),	C3–C4–C9	121.6(2),
C5–C6–C7	120.5(2),	C6–C7–C8	120.0(2),	C7–C8–C9	120.2(2),
N2–C10–C11	104.45(18),	O2–C10–N2	122.8(2),	O2–C10–C11	132.7(2),
C2–C11–C10	107.26(18),	C2–C11–C12	109.39(19),	C10–C11–C12	143.2(2),
N1–C12–C11	107.01(18),	C11–C12–C13	128.4(2),	N1–C12–C13	124.49(19),
C12–C13–C18	118.9(2),	C14–C13–C18	118.08(19),	C12–C13–C14	123.0(2),
C13–C14–C15	120.4(2),	C14–C15–C16	120.9(2),	C15–C16–C17	119.3(2),
C16–C17–C18	120.6(2),	C13–C18–C17	120.7(2),	N1–C19–C20	114.71(17),
C19–C20–C21	111.87(18),	C20–C21–C22	114.3(2),	C21–C22–C23	113.6(2),
C22–C23–C24	114.2(3).				

Torsionswinkel [°]:

C12–N1–C1–O1	- 178.29(19),	C12–N1–C1–C2	0.6(2),
C19–N1–C1–O1	- 14.0(3),	C19–N1–C1–C2	164.94(17),
C1–N1–C12–C11	0.2(2),	C1–N1–C12–C13	- 176.94(19),
C19–N1–C12–C11	- 162.1(2),	C19–N1–C12–C13	20.7(3),
C1–N1–C19–C20	84.9(2),	C12–N1–C19–C20	- 113.8(2),
C10–N2–C3–C2	- 1.1(2),	C10–N2–C3–C4	179.35(19),
C3–N2–C10–O2	- 177.5(2),	C3–N2–C10–C11	1.6(2),
O1–C1–C2–C3	- 7.0(5),	O1–C1–C2–C11	177.5(2),
N1–C1–C2–C3	174.3(3),	N1–C1–C2–C11	- 1.2(2),
C1–C2–C3–N2	- 175.4(3),	C1–C2–C3–C4	4.1(5),
C11–C2–C3–N2	0.1(2),	C11–C2–C3–C4	179.6(2),
C1–C2–C11–C10	178.02(17),	C3–C2–C11–C10	0.9(2),
C3–C2–C11–C12	- 175.71(18),	C1–C2–C11–C12	1.4(2),
N2–C3–C4–C5	- 176.8(2),	N2–C3–C4–C9	3.8(3),
C2–C3–C4–C9	- 175.7(2),	C2–C3–C4–C5	3.7(4),
C3–C4–C5–C6	- 179.7(2),	C5–C4–C9–C8	0.6(3),
C9–C4–C5–C6	- 0.2(3),	C3–C4–C9–C8	180.0(2),
C4–C5–C6–C7	- 0.1(4),	C5–C6–C7–C8	0.1(4),
C6–C7–C8–C9	0.3(4),	C7–C8–C9–C4	- 0.6(4),
O2–C10–C11–C12	- 7.8(5),	N2–C10–C11–C2	- 1.5(2),
N2–C10–C11–C12	173.2(3),	O2–C10–C11–C2	177.5(2),
C2–C11–C12–N1	- 1.0(2),	C2–C11–C12–C13	176.0(2),
C10–C11–C12–C13	1.4(5),	C10–C11–C12–N1	- 175.6(3),
N1–C12–C13–C14	23.5(3),	N1–C12–C13–C18	- 159.5(2),
C11–C12–C13–C14	- 153.0(2),	C11–C12–C13–C18	24.0(3),
C12–C13–C14–C15	- 179.5(2),	C18–C13–C14–C15	3.4(3),
C12–C13–C18–C17	179.9(2),	C14–C13–C18–C17	- 2.9(3),
C13–C14–C15–C16	- 1.3(4),	C14–C15–C16–C17	- 1.4(4),

C15–C16–C17–C18 1.9(4), C16–C17–C18–C13 0.3(3),
 N1–C19–C20–C21 –175.79(18), C19–C20–C21–C22 75.6(3),
 C20–C21–C22–C23 –175.0(2), C21–C22–C23–C24 –175.3(3).

2.) 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion

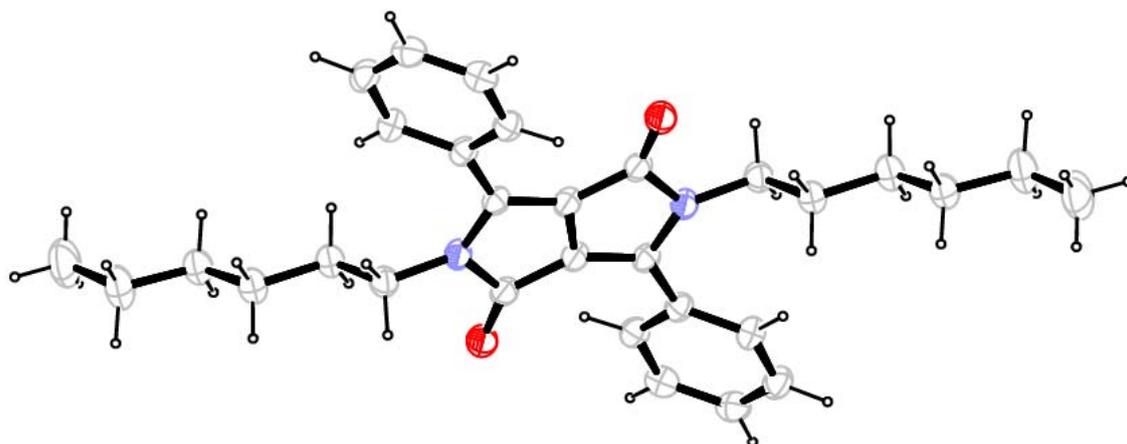


Tabelle 13: Kristallographische Daten von 2,5-*N,N*-Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion:

2,5- <i>N,N</i> -Dihexyl-1,4-dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion (103)	
Summenformel	C ₃₀ H ₃₆ N ₂ O ₂
<i>M</i> [g/mol]	456.62
Farbe	Orange
Habitus	Plattlets
Dimension [mm]	0.03, 0.15, 0.21
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)
<i>a</i> / Å	13.3234(3)
<i>b</i> / Å	5.5304(2)
<i>c</i> / Å	17.3731(4)
α	90
β	91.6916(18)
γ	90
<i>V</i> _{EZ} / Å ³	1279.56(6)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.185
μ / mm ⁻¹ (Mo-K α)	0.074
<i>F</i> (000)	492
Temperatur [K]	200
λ / Å	0.71073
θ	3.8 \leq θ \leq 27.5
Indizierungsbereich	-17 \leq <i>h</i> \leq 17 -7 \leq <i>k</i> \leq 7 -22 \leq <i>l</i> \leq 22
gemessene Reflexe	5484
unabhängige Reflexe	2936
<i>R</i> _{Int}	0.022

beobachtete Reflexe	2274
Reflexe	2936
Parameter	226
R	0.0430
wR ₂	0.1157
S	1.03
Wichtung	0.052500, 0.382600
Q _{max} / V (e / Å ³)	-0.19, +0.14

Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x10³) von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O	0.66076(7)	0.2980(19)	0.07306(5)	0.0385(3)
N	0.65570(8)	0.0102(2)	-0.02411(6)	0.0290(3)
C1	0.61150(10)	0.1560(2)	0.03329(7)	0.0295(4)
C2	0.50640(9)	0.0900(2)	0.02900(7)	0.0286(4)
C3	0.41515(9)	0.1361(2)	0.06155(7)	0.0270(3)
C4	0.39431(9)	0.3004(2)	0.12514(7)	0.0279(3)
C5	0.45195(10)	0.5102(2)	0.13303(7)	0.0302(4)
C6	0.43805(11)	0.6661(3)	0.19414(8)	0.0341(4)
C7	0.36721(11)	0.6154(3)	0.24855(8)	0.0360(4)
C8	0.31047(11)	0.4065(3)	0.24199(8)	0.0368(4)
C9	0.32323(10)	0.2492(3)	0.18090(8)	0.0323(4)
C10	0.76501(9)	0.0066(3)	-0.02957(8)	0.0312(4)
C11	0.80586(10)	0.2278(3)	-0.07029(8)	0.0324(4)
C12	0.91868(10)	0.2136(3)	-0.07976(10)	0.0378(5)
C13	0.96187(10)	0.4335(3)	-0.11906(9)	0.0379(4)
C14	1.07347(12)	0.4154(4)	-0.13331(12)	0.0517(6)
C15	1.11398(15)	0.6246(5)	-0.17812(16)	0.0675(8)

Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x10³) der Wasserstoffatome.

Atom	x	y	z	U_{iso}
H5	0.5031(12)	0.545(3)	0.0965(9)	0.041(4)
H6	0.4787(12)	0.812(3)	0.1977(9)	0.040(4)
H7	0.3580(12)	0.726(3)	0.2922(9)	0.048(4)
H8	0.2622(11)	0.365(3)	0.2815(9)	0.039(4)
H9	0.2823(11)	0.101(3)	0.1765(9)	0.038(4)
H101	0.7931(11)	-0.001(3)	0.0236(9)	0.036(4)
H102	0.7856(11)	-0.143(3)	-0.0560(8)	0.034(4)
H111	0.7717(12)	0.244(3)	-0.1214(9)	0.039(4)
H112	0.7877(11)	0.370(3)	-0.0394(9)	0.038(4)
H121	0.9514(14)	0.190(3)	-0.0290(11)	0.060(5)
H122	0.9334(12)	0.068(3)	-0.1109(10)	0.047(4)
H131	0.9240(12)	0.462(3)	-0.1683(10)	0.045(4)

H132	0.9492(13)	0.579(3)	-0.0864(10)	0.051(5)
H141	1.0860(16)	0.261(4)	-0.1623(13)	0.077(6)
H142	1.1133(18)	0.394(4)	-0.0810(14)	0.095(8)
H151	1.080(2)	0.640(5)	-0.2272(17)	0.109(9)
H152	1.1865(19)	0.601(4)	-0.1865(12)	0.087(7)
H153	1.100(2)	0.780(5)	-0.1509(15)	0.102(9)

Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$);

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin\Theta/\lambda)^2$ für isotrope Atome und $T = 2(\pi^2)\Sigma^i(h_i h_j U_{ij} Astar(i) Astar(j))$ für anisotrope Atome.

$Astar(i)$ entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0573(10)	0.0413(11)	0.0629(11)	0.0088(9)	-0.0186(9)	0.0019(8)
O	0.0359(5)	0.0451(6)	0.0348(5)	-0.0094(4)	0.0043(4)	-0.0094(4)
N	0.0276(5)	0.0304(6)	0.0293(5)	-0.0021(4)	0.0055(4)	-0.0025(4)
C1	0.0320(6)	0.0315(7)	0.0253(6)	0.0003(5)	0.0045(5)	-0.0031(5)
C2	0.0317(6)	0.0286(7)	0.0258(6)	-0.0015(5)	0.0056(5)	-0.0037(5)
C3	0.0307(6)	0.0254(6)	0.0251(6)	0.0026(5)	0.0042(5)	-0.0024(5)
C4	0.0297(6)	0.0275(6)	0.0267(6)	0.0007(5)	0.0038(5)	0.0032(5)
C5	0.0323(6)	0.0283(7)	0.0302(6)	0.0020(5)	0.0030(5)	0.0012(6)
C6	0.0356(7)	0.0291(7)	0.0374(7)	-0.0022(6)	-0.0032(5)	0.0030(6)
C7	0.0379(7)	0.0379(8)	0.0322(7)	-0.0081(6)	-0.0013(5)	0.0114(6)
C8	0.0362(7)	0.0431(8)	0.0315(7)	-0.0021(6)	0.0087(6)	0.0059(6)
C9	0.0327(7)	0.0318(7)	0.0327(7)	0.0004(6)	0.0076(5)	0.0006(6)
C10	0.0275(6)	0.0335(7)	0.0327(7)	0.0008(6)	0.0030(5)	0.0009(6)
C11	0.0275(6)	0.0321(7)	0.0376(7)	0.0024(6)	0.0030(5)	-0.0004(5)
C12	0.0290(7)	0.0375(8)	0.0470(9)	0.0044(7)	0.0038(6)	-0.0002(6)
C13	0.0307(7)	0.0387(8)	0.0444(8)	0.0029(7)	0.0036(6)	-0.0033(6)
C14	0.0318(8)	0.0535(11)	0.0702(12)	0.0109(9)	0.0090(8)	-0.0046(7)
C15	0.0426(10)	0.0761(15)	0.0843(15)	0.0222(13)	0.0112(10)	-0.0169(10)

Bindungslängen [\AA]:

O–C1	1.2240(15),	N–C1	1.4234(16),	N–C10	1.4624(16),	N–C3_a	1.3902(16),
C1–C2	1.4469(18),	C2–C3	1.3797(17),	C2–C2_a	1.4231(16),	C3–C4	1.4633(17),
C4–C5	1.3959(16),	C4–C9	1.4034(18),	C5–C6	1.3843(19),	C6–C7	1.384(2),
C7–C8	1.384(2),	C8–C9	1.387(2),	C10–C11	1.522(2),	C12–C13	1.516(2),
C13–C14	1.518(2),	C14–C15	1.504(3).				

Bindungswinkel [$^\circ$]:

C1–N–C10	119.12(11),	C1–N–C3_a	111.61(10),	C3_a–N–C10	128.72(11),
O–C1–N	122.20(12),	O–C1–C2	133.86(12),	N–C1–C2	103.93(10),
C1–C2–C3	142.70(11),	C1–C2–C2_a	107.97(10),	C2_a–C2–C3	109.32(10),
C2–C3–C4	127.83(11),	N_a–C3–C2	107.16(10),	N_a–C3–C4	124.98(11),
C3–C4–C5	118.30(11),	C3–C4–C9	122.87(11),	C5–C4–C9	118.71(12),
C4–C5–C6	120.49(12),	C5–C6–C7	120.46(14),	C6–C7–C8	119.66(14),
C7–C8–C9	120.52(13),	C4–C9–C8	120.15(14),	N–C10–C11	112.94(12),
C10–C11–C12	112.17(12),	C11–C12–C13	113.40(13),	C12–C13–C14	114.02(14),
C13–C14–C15	113.71(16).				

Torsionswinkel [°]:

C10-N-C1-O	7.82(18),	C10-N-C1-C2	- 172.27(11),
C3-N-C1-O	179.98(12),	C3_a-N-C1-C2	- 0.09(13),
C1-N-C10-C11	- 78.65(14),	C3-N-C10-C11	110.68(15),
C1-N-C3_a-C2_a	- 0.45(14),	C1-N-C3_a-C4_a	177.78(11),
C10-N-C3_a-C2_a	170.78(12),	C10-N-C3_a-C4_a	- 11.0(2),
N-C1-C2-C3	179.20(16),	O-C1-C2-C2_a	- 179.52(13),
N-C1-C2-C2_a	0.58(13),	O-C1-C2-C3	- 0.9(3),
C1-C2-C3-C4	- 1.3(3),	C1-C2-C3-N_a	- 179.42(15),
C3-C2-C2-C1	0.89(13),	C3-C2-C2-C3_a	180.00(10),
C1-C2-C2_a-C1_a	179.98(12),	C2_a-C2-C3-C4	177.34(11),
C2_a-C2-C3-N_a	- 0.82(13),	C1-C2-C2-C3	- 0.89(13),
C2-C3-C4-C5	32.60(18),	N_a-C3-C4-C9	34.32(19),
C2-C3-C4-C9	- 143.54(13),	N_a-C3-C4-C5	- 149.55(12),
C9-C4-C5-C6	- 0.92(19),	C3-C4-C9-C8	176.74(13),
C5-C4-C9-C8	0.6(2),	C3-C4-C5-C6	- 177.22(12),
C4-C5-C6-C7	0.4(2),	C5-C6-C7-C8	0.5(2),
C6-C7-C8-C9	- 0.7(2),	C7-C8-C9-C4	0.2(2),
N-C10-C11-C12	- 176.50(12),	C10-C11-C12-C13	- 179.09(13),
C11-C12-C13-C14	- 176.48(14),	C12-C13-C14-C15	175.18(17).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Jan Michael Klitschke
Geburtsdatum : 21. Juli 1977
Geburtsort : Hamburg
Familienstand : ledig

Ausbildung

Aug. 1988 - Jun. 1997 : Gymnasium Meiendorf, Hamburg
Jun. 1997 : Abitur
Jul. 1997 - Mrz. 1998 : Wehrdienst beim 1./SanRgt6 in Breitenburg-Nordoe
Apr. 1998 - Sep. 2000 : Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg
Jul. 2000 : Diplom-Vorprüfung
Sep. 2000 - Jul. 2003 : Hauptstudium der Chemie an der LMU München
Jul. 2003 : Diplom-Hauptprüfung
Sep. 2003 - Mrz. 2004 : Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Langhals. Thema: „Neue Farbstoffe auf Basis nicht-alternierender 5-Ring Heterocyclen“
Mrz. 2004 : Diplom
Mai 2004- Dez. 2008 : Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. H. Langhals. Thema: „Darstellung neuer Bichromophore auf Basis der 1,4-Dihydro-3,6-diarylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione“

Berufserfahrung

Mai 2004 - Jan. 2008 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie der LMU München, Arbeitskreis Prof. Dr. H. Langhals (Organische und Makromolekulare Chemie).

Aufgaben:

- Federführende Planung, Organisation und Durchführung von Messeauftritten zur Präsentation der Forschungsergebnisse des Arbeitskreises (Hannover Messe, Achema 2006, Laser-World of Photonics 2005 und 2007).
- Organisatorische Durchführung von internen Seminaren und Veranstaltungen im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Anleitung von Studenten in Grundpraktika, im Wahlpflichtpraktikum „Makromolekulare Chemie“ sowie Betreuung von Forschungspraktika und Facharbeiten.