

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

**Angulare Benzoperylentetracarbonsäurebisimide –
Multifunktionale Fluoreszenz- und Phosphoreszenzfarbstoffe**

von
Bernd Böck
aus
Fürstenfeldbruck

2011

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010) von Prof. Dr. Heinz Langhals betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 31.08.2011

Dissertation eingereicht am 01.09.2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am 02.11.2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2008 bis August 2011 unter Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München. Meinem verehrten Doktorvater Prof. Dr. Heinz Langhals möchte ich für die sehr interessante Themenstellung sowie die optimale Betreuung während dieser Arbeit danken. Darüber hinaus bin ich sehr dankbar, das er mir die Teilnahme an nationalen und internationalen Fachmessen ermöglicht hat.

Bei Prof. Dr. Paul Knochel bedanke ich mich recht herzlich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Ich möchte auch allen Mitarbeitern des Departments Chemie danken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hier sind insbesondere Frau Sonja Kosak und Frau Brigitte Breitenstein (Massenspektroskopie), Herr Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler (Kernresonanzspektroskopie), sowie Frau Gertraud Käser, Frau Susanne Sauerer und Herr Robert Eicher (mikroanalytisches Labor) zu nennen. Für die Messung von UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren danke ich Frau Carolin Janker und Frau Sandra Konstantinu.

Ein Dankeschön für die sehr angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre geht an meine aktuellen Arbeitskollegen Tanja Schmid, Alexander Hofer, Patricia Braun, Christian Dietl, Markus Herrmann und Matthias Zwiener sowie an meine ehemaligen Kollegen Herrn Dr. Sherif Abdelmoez und Frau Dr. Sandra Christian.

Meinen Forschungspraktikanten und Bachelor-Studenten Frau Tanja Schmid, Frau Verena Baumann, Herr Anders Jensen, Herr Sebastian Thallmair und Herr Alexey Marchuk danke ich für ihre tatkräftige und äußerst engagierte Zusammenarbeit, welche wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bei meinen Kooperationspartnern Herrn Dr. Igor Pugliesi (Lehrstuhl für Biomolekulare Optik, LMU München) sowie Frau Professor Lucia Flamigni und Herrn Dr. Alberto Zanelli (ISOF-CNR, Bologna, Italien) möchte ich mich für sehr gute Zusammenarbeit bei den photophysikalischen Untersuchungen bedanken.

Dem Freistaat Bayern, vertreten durch die Universität Bayern e.V. danke ich für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums nach dem bayerischen Eliteförderungsgesetz, welches zur Finanzierung eines Großteils meiner Promotion beitragen konnte.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herr Dr. Gregor Golz, welchen ich als ehemaliger Betreuer meines organisch-chemischen Forschungspraktikums kennenlernen durfte und den ich mittlerweile zu meinen besten Freunden zähle.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meinen Eltern Rosmarie und Erich Böck für die Unterstützung während meiner Promotion und vor allem während meines Studiums.

Bernd Böck

***„Die Technik von heute ist das Brot von morgen –
die Wissenschaft von heute ist die Technik von morgen.“***
Richard von Weizsäcker

Inhaltsverzeichnis

A Allgemeiner Teil	1
A1 Einleitung	1
A.1.1 Perylenfarbstoffe	2
A.1.2 Benzoperylenfarbstoffe	3
A.1.4 Lumineszenz	4
A.1.3 Phosphoreszenz- und Fluoreszenzmarkierung	6
A.1.5 Förster-Resonanzenergietransfer	7
A.2 Motivation und Zielsetzung	9
B Theoretischer Teil	11
B1 Angulare Benzoperylenbisimide	11
B1.1 Literaturbekannte Benzoperylenimide	11
B1.2 Entwicklung eines angularen Benzo[ghi]perylene monoimidmonoanhydrids	12
B1.3 Darstellung angularer Benzo[ghi]perylene bisimide	16
B1.3.1 Darstellung von Modell- bzw. Referenzverbindungen	16
B1.3.2 Darstellung funktionalisierter Benzo[ghi]perylene bisimide	20
B1.3.2.1 Benzo[ghi]perylene bisimide mit Aldehydfunktionalität	20
B1.3.2.1.1 Synthese von <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzyl]benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-bis(dicarboximid) (20) und <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-formyl-benzyl)benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-bis(dicarboximid) (21)	20
B1.3.2.1.2 Synthese von <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -{[4-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-bis(dicarboximid) (23) und <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[(4-formyl-phenyl)benzyl]benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-bis(dicarboximid) (24)	25
B1.3.2.2 Fluoreszenzmarkierung nucleophiler Substrate	27
B1.3.2.2 Benzo[ghi]perylene bisimide mit Aminfunktionalität	34
B1.3.2.3 Weitere funktionalisierte Benzo[ghi]perylene bisimide	38
B1.4 Physikalische Untersuchungen angularer Benzo[ghi]perylene bisimide	39
B1.4.1 Übergangsdipolmomente angularer Benzoperylenbisimide	39
B1.4.2 Phosphoreszenz angularer Benzoperylenbisimide	41

B1.4.3 Spektroskopische Untersuchungen angularer Benzoperylenbisimide in einer Polymermatrix	43
B2 Angulare Benzoperylenbisimide mit cyclischer Amidin-Teilstruktur	44
B2.1 Entwicklung einer aromatischen Modellverbindung	45
B2.2 Entwicklung einer aliphatischen Modellverbindung	48
B3 Syntheseversuch von Benzoterrylenderivaten ausgehend von angularen Benzo[ghi]perylene Farbstoffen	51
B3.1 Literaturbekannte Darstellung von Benzoterrylenderivaten	51
B3.2 Versuch der Darstellung von Benzo[ghi]terrylenbisimidmonoanhydride ausgehend von Benzo[ghi]perylene monoimidmonoanhydrid bzw. Benzo[ghi]- perylene bisimiden	52
B4 Kernsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride	53
B4.1 Kernsubstituierte Perylenmonoimide	53
B4.2 Halogenierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride	54
B4.2.1 Bromierte Benzo[ghi]perylene monoimidmonoanhydride	55
B4.2.2 Iodierte Benzo[ghi]perylene monoimidmonoanhydride	57
B4.3 Nitrierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride	59
B4.3.1 Herstellung eines optimalen Precursors	59
B4.3.2 Darstellung des <i>peri</i> -dinitrierten Benzo[ghi]perylene monoanhydrids 65	61
B4.4 Donorsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride	64
B4.4.1 <i>Bechamp-Reduktion</i> des <i>peri</i> -Dinitrobenzo[ghi]perylene monoanhydrids 65 ...	64
B4.4.2 Katalytische Hydrierung des <i>peri</i> -Dinitrobenzo[ghi]perylene monoan- hydrids 65	69
B5 Bichromophore auf Basis von angularen Benzoperylenbisimiden	71
B5.1 Perylenbisimid-Benzoperylen-trisimid-Bichromophore	71
B5.2 Bichromophore angularer Benzoperylenbisimide mit Perylenbisimiden	72
B5.2.1 Bichromophore mit aromatischen Spacern	72
B5.2.2 Bichromophore mit aliphatischen Spacern	79
B5.2.3 Direkt verknüpfter Bichromophor	83
B5.2.4 Bichromophore <i>peri</i> -disubstituierter angularer Benzo[ghi]perylene bisimide ...	85
B5.2.4.1 Akzeptorsubstituierter Bichromophor	86
B5.2.4.2 Donorsubstituierter Bichromophor	88
B5.3 Bichromophore zweier angularer Benzoperylenbisimide	94
B5.3.1 Bichromophor mit aromatischem Spacer	94

B5.3.2 Bichromophor mit sterisch gehindertem aromatischem Spacer.....	96
B6 Bichromophore auf Basis von Corrolen	99
B6.1 Corrol-Perylen Bichromophore	99
B6.2 Bichromophore angularer Benzoperylenbisimide mit Corrolen	101
B6.2.1 10-[<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(benzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (98)	101
B6.2.2 10-[<i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-phenylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (102)	105
B6.3 Bichromophore von Benzoperylentrisimiden mit Corrolen	108
B6.3.1 10-[<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(benzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (104)	108
B6.3.2 10-[<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-phenylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (106)	111
B6.4 Bichromophor eines lateral heterocyclisch erweiterten Perylenbisimids mit einem Corrol.....	113
B7 Funktionalisierte Perylenmonoimidfarbstoffe	117
B7.1 Synthese der funktionalisierten Perylenmonoimide	118
B7.1.1 Synthese von <i>N</i> -[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (110)	118
B7.1.2 Synthese von <i>N</i> -(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (111)	120
B7.1.3 Synthese von <i>N</i> -{[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}perylene-3,4-dicarboximid (112)	123
B7.1.4 Synthese von <i>N</i> -[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (113)	125
B7.2 Fluoreszenzmarkierung nucleophiler Substrate.....	127
B8 Fluoreszenzmarkierung von Katalase	133
B8.1 Markierung von Katalase mit funktionalisierten Perylen- bzw. Benzo[<i>ghi</i>]peryleneimiden.....	134
B8.1.1 Markierung von Katalase mit funktionalisierten Perylenbisimiden	134
B8.1.2 Markierung von Katalase mit Benzo[<i>ghi</i>]perylentrisimiden	134
B8.1.3 Markierung von Katalase mit angularen Benzo[<i>ghi</i>]perylenebisimiden.....	136
B8.1.4 Markierung von Katalase mit funktionalisierten Perylenmonoimiden.....	137
B8.2 Markierung von Katalase mit Perylen- bzw. Benzo[<i>ghi</i>]peryleneanhydriden	138
B8.3 Einfluss des Lösungsmittels auf den Erhalt der Enzymaktivität	140

B9 Chromophore auf Basis von Perylenbisimiden	142
B9.1 Synthese eines symmetrisch difunktionalisierten Perylenbisimids	142
B9.2 Darstellung des aromatischen Perylenamidinimids 123 via mikrowellenver-	
mittelter Oxidation	144
B9.3 Darstellung des neuartigen Perylenbisimid-Benzoperylenbichromophors 124	
via Ringöffnungsreaktion des Perylenamidinimids 38	146
C Zusammenfassung und Ausblick	150
D Experimenteller Teil	157
D0 Reagenzien und Methoden	157
D0.1 Synthese.....	157
D0.2 Reinigung	157
D0.3 Charakterisierung	158
D1 Vorstufen	159
D1.1 <i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (1)	159
D1.2 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (72).....	160
D1.3 <i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-	
2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (7)	162
D1.4 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid (11).....	164
D1.5 Perylen-3,4-dicarbonylsäureanhydrid (4).....	165
D1.6 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)perylen- 3,4,9,10-	
bis(dicarboximid) (70).....	167
D1.7 <i>N,N''</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-formylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylen-1',2':3,4:9,10-	
tris(dicarboximid) (103)	169
D1.7.1 Einstufige Synthese via Kondensation	169
D1.7.2 Zweistufige Synthese durch säurekatalysierte Hydrolyse.....	169
D1.7.3 Synthese via Oxidation des Benzylalkohols	169
D1.8 <i>N,N''</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -{[4-formylphenyl]benzyl}benzo[<i>ghi</i>]perylen-	
1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (105)	172
D1.8.1 Einstufige Synthese via Kondensation	172
D1.8.2 Zweistufige Synthese durch säurekatalysierte Hydrolyse.....	172
D1.9 9,10-Dinitro- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid (55)	174
D1.10 2-(1-Hexylheptyl)-10,11-dihydroimidazo[2,1- <i>a</i>]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10-	
<i>d'e'f'</i>]diisoquinoline-1,3,8(2 <i>H</i>)-trione (38)	176

D1.11 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-formylphenyl)imidazolo [4',5':3,4] anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (108).....	177
D1.12 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonitril.....	179
D1.13 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin	180
D1.14 4'-Formylbiphenyl-4-carbonitril	181
D1.15 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-biphenyl-4-carbonitril	182
D1.16 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin.....	183
D1.17 2,6-Dichlorophenyldipyrromethan (99)	185
D2 Angulare Benzoperylenbisimide	186
D2.1 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (12)	186
D2.2 <i>N-N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (13).....	188
D2.3 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(phenyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (14)	190
D2.4 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(ethyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (15)	192
D2.5 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(cyclohexyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (16).....	194
D2.6 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(1-naphthyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (17).....	196
D2.7 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(benzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (18)	198
D2.8 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(<i>tert</i> -butyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (19)	200
D2.9 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzyl]benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (20).....	202
D2.10 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-formylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (21).....	205
D2.10.1 Synthese via Kondensation	205
D2.10.2 Synthese via säurekatalysierte Hydrolyse	205
D2.10.3 Synthese via Oxidation des Benzylalkohols 22	205
D2.11 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-hydroxymethylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (22).....	208
D2.12 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -{[4-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (23)	210

D2.13 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[(4-formylphenyl)benzyl]benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (24).....	212
D2.14 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-phenyliminomethylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (25).....	215
D2.15 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-phenyliminomethylphenylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (26)	217
D2.16 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-butyliminomethylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (27).....	219
D2.17 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-butyliminomethylphenylbenzyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (28)	221
D2.18 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[4-(4'-carboxyphenyl)iminomethylbenzyl]benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (29).....	223
D2.19 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[4-(4'-carboxyphenyl)iminomethylphenylbenzyl]benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (30).....	225
D2.20 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4:6,7-dicarboximid (31).....	227
D2.21 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(2-aminoethyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (32).....	229
D2.22 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-aminophenyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (33).....	231
D2.23 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(amino)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (34).....	233
D2.24 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (35)	235
D2.25 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-aminocyclohexyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (36).....	237
D2.26 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(5-amino-1-naphthyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (37).....	239
D2.27 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(2-hydroxyethyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (40).....	241
D2.28 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-carboxyphenyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (41).....	243
D3 Angulare Benzoperylenbisimide mit cyclischer Amidin-Teilstruktur	245
D3.1 Darstellung des aromatischen Amidins 46	245

D3.2 Darstellung des aliphatischen Amidins 47	247
D4 Versuch der Darstellung von Benzoterrylenderivaten	249
D4.1 <i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]terrylen-3,4:6,7:11,12-tetracarbonsäure- 3,4:11,12-bisimid-6,7-anhydrid (49)	249
D4.1.1 Syntheseversuch in Toluol	249
D4.1.2 Syntheseversuch in Chinolin	250
D4.1.3 Syntheseversuch in Diglyme	250
D4.2 <i>N,N'N''</i> -Tris-(1-Hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]terrylen-3,4:6,7:11,12-hexacarbonsäure- 3,4:11,12-trisimid (51)	251
D4.2.1 Syntheseversuch in Toluol	251
D4.2.2 Syntheseversuch in Chinolin	252
D5 Kernsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride	253
D5.1 Halogenierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride	253
D5.1.1 Bromierung	253
D5.1.1.1 Regioisomere 9-Brom- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7- tetra- carbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (62a) und 10-Brom- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4- dicarboximid-6,7-anhydrid (62b)	253
D5.1.1.2 9,10-Dibrom- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbon- säure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (62c)	253
D5.1.2 Iodierung	257
D5.1.2.1 Regioisomere 9-Iod- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7- tetracar- bonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (64a) und 10-Iod- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4- dicarboximid-6,7-anhydrid (64b)	257
D5.2 Nitrierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride	260
D5.2.1 9,10-Dinitro- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure- 3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (65)	260
D5.3 Donorsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride	262
D5.3.1 9,10-Diamino- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure- 3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (66) / 9,10-Hydroxylamin- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)- benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid (68)	262
D5.3.2 Amidinsubstituiertes Benzoperylenmonoimidmonoanhydrid 67	264

D6 Bichromophore auf Basis angularer Benzoperylenbisimide	266
D6.1 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)- perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (71)	266
D6.2 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(phen-4-yl)perylene-3,4,9,10- bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (73)	268
D6.3 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(naphth-5-yl)perylene-3,4,9,10- bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (74).....	270
D6.4 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(ethyl)perylene-3,4,9,10- bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (76).....	272
D6.5 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(cyclohexyl-4-yl)perylene-3,4,9,10- bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (77).....	274
D6.6 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]- benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (78).....	276
D6.7 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)- perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)] {9,10-dinitrobenzo[ghi]perylene-3,4:6,7- bis(dicarboximid)} (79).....	278
D6.8 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)- perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)] {9,10-diaminobenzo[ghi]perylene-3,4:6,7- bis(dicarboximid)} (80) / Amidinsubstituierter Bichromophor 81	281
D6.9 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(phen-4-yl)benzo[ghi]perylene- 3,4,9,6,7-bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (89) .	285
D6.10 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethyl phen-4-yl)- benzo[ghi]perylene-3,4,9,6,7-bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7- bis(dicarboximid) (90a/b)	287
D7 Bichromophore auf Basis von Corrolen	290
D7.1 10-[N -(1-Hexylheptyl)- N' -(benzyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarbox- imid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (98)	290
D7.2 10-[N -(1-Hexylheptyl)- N' -(4-phenylbenzyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(di- carboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (102)	292
D7.3 10-[N,N'' -Bis(1-hexylheptyl)- N' -(benzyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3, 4:9,10- tris(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (104)	294
D7.4 10-[N,N'' -Bis(1-hexylheptyl)- N' -(4-phenylbenzyl)benzo[ghi]perylene- 1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (106)	296

D7.5 10-[2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-phenyl)imidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon]-5,15-bis-(2,6-dichlorophenyl)corrol (109)	298
D8 Funktionalisierte Perylenmonoimidfarbstoffe	300
D8.1 <i>N</i> -[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (110)	300
D8.1.1 Synthese in Chinolin	300
D8.1.2 Synthese in Imidazol	300
D8.2 <i>N</i> -(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (111)	302
D8.2.1 Synthese in Chinolin	302
D8.2.2 Synthese in Imidazol	302
D8.2.3 Synthese durch säurekatalysierte Hydrolyse	303
D8.3 <i>N</i> -{[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}perylene-3,4-dicarboximid (112)	305
D8.3.1 Synthese in Chinolin	305
D8.3.2 Synthese in Imidazol	305
D8.4 <i>N</i> -[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (113)	307
D8.5 <i>N</i> -(4-Phenyliminomethylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (114)	309
D8.6 <i>N</i> -(Phenyliminomethylphenylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (115)	310
D8.7 <i>N</i> -(4-Butyliminomethylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (116)	312
D8.8 <i>N</i> -(4-Butyliminomethylphenylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (117)	313
D8.9 <i>N</i> -[4-(4'-Carboxyphenyl)iminomethylbenzyl]perylene-3,4-dicarboximid (118) ..	315
D8.10 <i>N</i> -[4-(4'-Carboxyphenyl)iminomethylphenylbenzyl]perylene-3,4-dicarboximid (119)	317
D9 Fluoreszenzmarkierung von Katalase	319
D9.1 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 103	319
D9.2 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 105	319
D9.3 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 7	320
D9.4 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 72	320
D9.5 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 21	321
D9.6 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 24	321
D9.7 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 12	321
D9.8 Versuch der Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 4	322
D9.9 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 111	322
D9.10 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 113	322
D9.11 Fluoreszenzmarkierung von Katalase in verschiedenen Lösungsmitteln	323

D9.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung chromophorer Systeme mit Katalase (AAV).....	323
D9.11.2 Markierung von Katalase unter Erhalt der Enzymatischen Funktion	323
D9.11.3 Markierung von Katalase unter Verlust der Enzymatischen Funktion	323
D9.11.4 Markierungsversuche von Katalase unter Erhalt der Enzymatischen Funktion	324
D10 Funktionalisierte Perylenbisimide	325
D10.1 <i>N,N'</i> -Bis-[4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzyl]perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (121)	325
D10.2 <i>N,N'</i> -Bis-(4-formylbenzyl)perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (122).....	326
D10.3 2-(1-Hexylheptyl)-imidazo[2,1- <i>a</i>]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8(2H)-trion (123)	328
D10.4 <i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -[Bis(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylen-2,3:8,9:11,12-hexacarboxyl-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid)]- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ^{1'} -(1,2-ethyl)-[<i>N</i> ^{2'} -(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (125)	329
D10.5 <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)- <i>N'</i> -[4-formylbenzyl]perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (126)	331
E Anhang.....	333
E1 Nomenklatur der Perylen- bzw. Benzoperylenfarbstoffe	333
E2 Abkürzungen und Akronyme	334
E3 Abbildungsverzeichnis	336
E4 Lebenslauf	344
E5 Literaturverzeichnis	346

A Allgemeiner Teil

A1 Einleitung

Aufgrund der Tatsache, dass viele Informationen auf optischem Wege kommuniziert werden, sind Farbmittel für fast alle Lebewesen von zentraler Bedeutung bei der Wahrnehmung ihrer Umwelt. Das beginnt bei den intensiv grün und braun gefärbten Wäldern und Wiesen, geht über blautürkis glänzende Seen und Meere, die grelle schwarz-gelbe Signalfarbe von Bienen bis hin zu den hellen und bunten Farbtönen moderner menschlicher Kleidung und Gebrauchsgegenstände. Daher verwundert es nicht, dass die Geschichte der Menschheit eng mit der Geschichte der Farbmittel verknüpft ist. Farbmittel ist der Überbegriff für alle farbgebenden Stoffe. Man unterteilt sie in Farbstoffe und Farbpigmente. Während Farbstoffe in ihrem Anwendungsmedium löslich sind, werden unlösliche Farbmittel als Farbpigmente bezeichnet.^[1] Schon vor Jahrtausenden benutzten wir Menschen Farbpigmente zur Höhlenmalerei. So waren die Ägypter schon vor mehr als 4000 Jahren im Stande, ihre Textilien durch Verküpfung von Indigo zu färben. Weitere bereits im Altertum bekannte Farbmittel sind unter anderem Alizarin, Kermes, Purpur oder Lackmus. Im Laufe der Jahrhunderte entdeckten die Menschen, dass der Anwendungsbereich von Farbstoffen und Farbpigmenten weit über die klassischen ästhetischen Verwendungen in Malerei, Kosmetik und Textil- bzw. Lebensmittelfärbung hinausgeht. So wurden im 19. und 20. Jahrhunderts biologisch und biochemisch bedeutende Farbstoffklassen wie beispielsweise Chlorophylle, Carotinoide und Hämoglobine entdeckt und strukturell aufgeklärt.^[2,3,4] Ein Großteil der Naturfarbstoffe wird heutzutage durch synthetische Farbstoffe ersetzt. So finden synthetische Farbstoffe eine breite technische Anwendung. Beispiele hierfür sind unter anderem die Verwendung in optischen Datenspeichern, Flüssigkristallanzeigen, Solarfluoreszenzkollektoren, als Emittermoleküle in der Lasertechnologie sowie als Fluoreszenzmarker in der Medizin. Für die zuletzt genannte Anwendung ist neben der reinen Farbgebung des Chromophors vor allem seine Funktionalität von Bedeutung. Derartige Verbindungen werden daher auch als *funktionelle Farbstoffe* bezeichnet.^[5] Auch in der Natur lassen sich derartige Farbstoffe wiederfinden. So besitzt der grüne Blattfarbstoff Chlorophyll als Ort der Photosynthese die Eigenschaft, aus energiearmen, anorganischen Verbindungen energiereiche Kohlenhydrate wie Glukose herzustellen.^[6] Unter den synthetischen Farbstoffen erwiesen sich die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Perylenfarbstoffe als hervorragende Vertreter *funktioneller Farbstoffe*.

A.1.1 Perylenfarbstoffe

Die von *M. Kardos* entdeckten Perylenfarbstoffe^[7] weisen eine Vielzahl charakteristischer Eigenschaften auf, die sie für den Einsatz als *funktionelle Farbstoffe* prädestinieren. So besitzen sie neben sehr hohen Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten eine enorme Photostabilität, sind in den gängigen organischen Lösungsmitteln beständig und in den meisten Fällen zudem auch noch toxikologisch unbedenklich.^[8] Wichtige Vertreter derartiger Farbstoffe stellen die Perylenbis- bzw. Perylenmonoimide dar. Die Perylenbisimide **1** wurden 1913 von *M. Kardos*, die Perylenmonoimide **3** 1926 von *W. Neugebauer*^[9] entdeckt (siehe Abbildung 1).

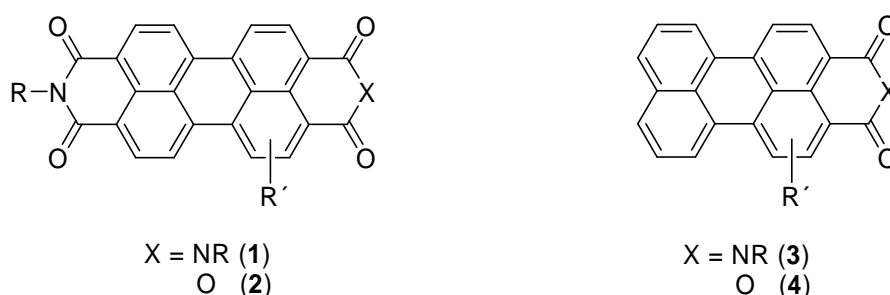


Abb. 1: Allgemeine Struktur der Perylenbisimide **1**, Perylenmonoimidmonoanhydride **2**, Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**3**) und der Perylenmonoimide (**4**).

Anfänglich wurden Perylenimide aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit vor allem als Farbpigmente eingesetzt. Die starke Fluoreszenz der Perylenbisimide **1** wurde erst Ende der 1950er Jahre von *Remy* und *Geissler* entdeckt.^[10] und es dauerte noch weitere zwei Jahrzehnte bis es *Langhals* gelang durch das Einführen sterisch sehr anspruchsvoller Reste R die Löslichkeit signifikant zu steigern.^[11] Erst Anfang der 1990er Jahre fand *Feiler* einen Syntheseweg zur Darstellung löslicher Perylenmonoimide **3** in guten Ausbeuten.^[12] Dabei sind diese wahlweise ausgehend von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**) durch Kondensation entsprechender primärer Amine oder durch Decarboxylierung von Perylenmonoimidmonoanhydriden **2** zugänglich. Ebenso wie die Perylenbisimide sind auch Perylenmonoimide starke Fluorophore, welche abgesehen von den im Vergleich zu den Perylenbisimiden niedrigeren Absorptionskoeffizienten sämtliche für *funktionelle Farbstoffe* nötigen Anforderungen erfüllen. Aufgrund der Tatsache, dass die Stickstoffe der jeweiligen Imidfunktionalitäten sowohl im HOMO als auch im LUMO einen Orbitalknoten aufweisen, kann man durch gezielte Wahl der Reste R die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen variieren, ohne dabei die Absorption und damit die Farbigkeit des Chromophors zu verändern. So erwiesen sich langkettige *sec*-Alkylgruppen als besonders

förend für die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Des Weiteren lassen sich durch die geeignete Wahl der Reste R die Aggregationstendenz sowie die Photostabilität steuern.^[13,14,15] Will man nun die Absorption des Chromophors verändern, so kann man dies durch geschickte Wahl der Reste R' am Perylenkern erreichen. Eine interessante Möglichkeit zur Variation des Farbeindrucks, bietet die im Folgenden näher betrachtete Kernerweiterung des Perylengrundkörpers zu den so genannten Benzoperylenfarbstoffen.

A.1.2 Benzoperylenfarbstoffe

Die ersten derartig kernerweiterten Perylenimide sind die 2000 von Kirner^[16] entwickelten Benzo[ghi]perylentrisimide **5** (siehe Abbildung 2 links). Dabei handelt es sich formal um eine Kernerweiterung des aromatischen Systems durch die Einführung einer C=C-Brücke.

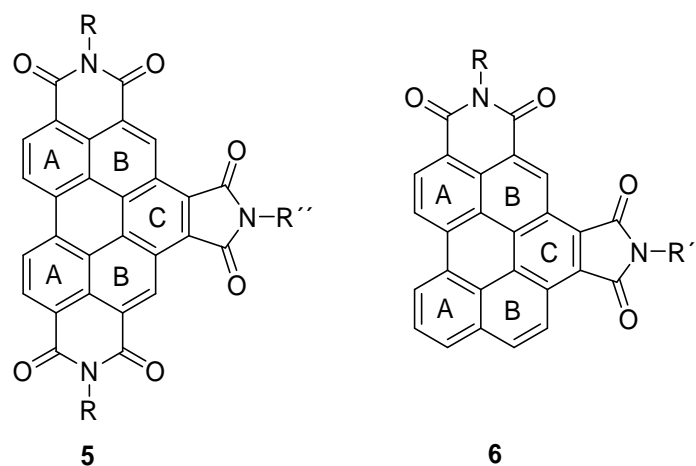


Abb. 2: Allgemeine Struktur der Benzo[ghi]perylentrisimide **5** und Benzo[ghi]perylenebisimide **6**.

Dadurch kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorption im Vergleich zu den entsprechenden Perylenbisimiden. Die Ursache hierfür liegt in der starken Lokalisierung der Doppelbindung in den beiden in Abbildung 2 mit B bezeichneten Ringen. Lediglich die π -Bindungen in den mit A und C bezeichneten Ringen bilden Elektronensextette. Dadurch erhält man für das gesamte Molekül eine gegenüber den entsprechenden Perylenbisimiden reduzierte Elektronenbeweglichkeit und somit eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima.^[16] Diese beträgt ca. 60 nm bezogen auf die entsprechenden Perylenbisimiden, so dass die Verbindungen gelb bis orange erscheinen. Analog zu den Perylenbisimiden sind auch Benzoperylenfarbstoffe sehr lichtecht, in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich und in den meisten Fällen nicht toxisch.^[11,13,14] Da sie ebenfalls stark fluoreszieren, erfüllen auch sie die für funktionelle Farbstoffe

notwendigen Voraussetzungen.^[5] Analoge kernerweiterte Reaktionen von Perylenmonoimiden zu Benzo[ghi]perylenbisimiden **6** (siehe Abbildung 2 rechts) sind bisher nicht bekannt, stellen aber eine sowohl aus synthetischer als auch photophysikalischer Sicht eine äußerst interessante Farbstoffklasse dar.

A.1.4 Lumineszenz

Unter Lumineszenz (lat. lumen = Licht) versteht man die durch den Übergang eines angeregten elektronischen Zustands in den elektronischen Grundzustand emittierte optische Strahlung eines chromophoren Systems.^[17] Die Art der Anregung kann vielfältiger Natur sein. Bei der Chemolumineszenz erfolgt die Anregung mittels chemischer Reaktionen, wie beispielsweise bei dem in der Kriminaltechnik eingesetzten Blutnachweis mit Hilfe von Luminol. Sehr ähnlich verhält es sich bei der Biolumineszenz, mit dem Unterschied, dass hierbei die chemischen Reaktionen in lebenden Organismen ablaufen. Stellvertretend hierfür sei das Leuchten des Leuchtkäfers durch Oxidation von Luciferin erwähnt. Die Anregung durch elektrischen Strom bezeichnet man als Elektrolumineszenz. Diese findet in organischen und anorganischen Leuchtdioden bereits technische Anwendung.^[18] Bei der in dieser Arbeit auftretende Photolumineszenz werden die chromophoren Systeme durch Photonen angeregt. Nach Anregung durch Lichtabsorption in einen elektronisch angeregten Zustand stehen einem zur Lumineszenz befähigten chromophoren System prinzipiell zwei Relaxationsprozesse zur Verfügung, um wieder in den elektronischen Grundzustand zu gelangen. Dabei unterscheidet man je nach Zeitspanne der Lichtemission zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz. In beiden Fällen erfolgt zunächst die Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands in verschiedene Schwingungszustände elektronisch angeregter Zustände S_1 . (Prozess **1** in Abbildung 3). Die Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands S_1 erfolgt als strahlungsloser Thermalisierungsprozess und wird als *internal conversion* bezeichnet. (Prozess **2** in Abbildung 3) Im Anschluss daran emittiert der Chromphor im Falle der Fluoreszenz zurück in die verschiedenen Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands S_0 . (Prozess **3** in Abbildung 3). Während sich bei den Abläufen der Fluoreszenz die Gesamtspinzustandzahl nicht ändert, kommt es bei der Phosphoreszenz zu einer Änderung der Gesamtspinzustandzahl. Dieser als *intersystem crossing* (ISC) bezeichnete Singulett-Triplett-Übergang ist gemäß der Spinauswahlregel eigentlich verboten. Jedoch überlagern sich im Regelfall die Potentialkurven des S_1 -Zustands und des energetisch niedrigsten Triplettzustands T_1 , was einen Übergang ohne Änderung der Kernkoordinaten ermöglicht. Die notwendige Änderung

des Gesamtspins wird durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht, wodurch stets eine gewisse Wahrscheinlichkeit für einen Wechsel der Spinkonfiguration besteht. (Prozess **4** in Abbildung 3). Nach erneuter *internal conversion* in den Schwingungsgrundzustand des Triplettzustands T_1 (Prozess **5** in Abbildung 3) folgt die finale Relaxation in den elektronischen Grundzustand S_0 . (Prozess **6** in Abbildung 3). Auch dieser zweite Singulett-Triplett-Übergang ist eigentlich verboten und erfolgt aus den bereits erläuterten Gründen. Aufgrund der Singulett-Triplett-Übergänge ist die Lebensdauer der Phosphoreszenz mit 10^{-4} bis 10^2 Sekunden deutlich länger als die entsprechende Fluoreszenzlebensdauern (ca. 10^{-8} s).^[19]

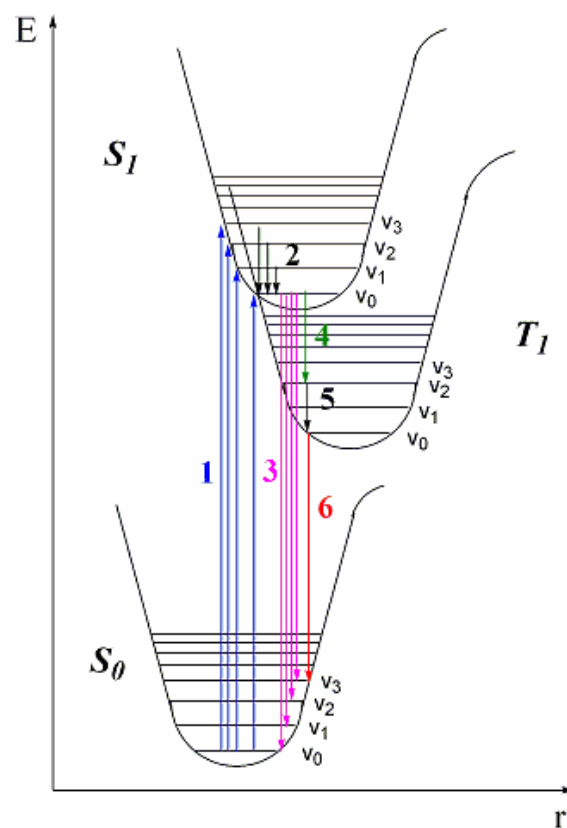


Abb. 3: Jablonski-Termschema eines chromophoren Systems mit den Potentialkurven zu den Singulettzuständen S_0 und S_1 bzw. des Triplettzustands T_1 .

A.1.3 Phosphoreszenz- und Fluoreszenzmarkierung

Ist die Fähigkeit eines Farbstoffs gefragt, auch nach Bestrahlung mit Licht noch länger im Dunkeln zu leuchten, sind Farbstoffe mit hoher Phosphoreszenzlebensdauer die Substanzen der Wahl. Beispiele für phosphoreszierende Materialien sind neben anorganischen Mineralien wie Calcit^[20] auch organische Farbstoffe wie Eosin, Bengalrosa und Porphyrine.^[21] Industrielle Anwendung finden phosphoreszierende Materialien in der Sicherheitstechnik (z.B. Markierung von Notausgängen, Banknoten),^[22] als Leuchtzeiger in Uhren, zur Lichtschaltermarkierung und als phosphoreszierende Briefmarken in der Philatelie.^[23]

Die Anwendung von Farbstoffen zur Fluoreszenzmarkierung ist vor allem in der Medizin und der Biochemie von enormer Bedeutung. So lässt sich z. B. die Bewegung von *Escherichia coli* Bakterien mittels Fluoreszenzmarkierung sehr einfach fluoreszenzmikroskopisch verfolgen.^[24] Ein aktueller Forschungserfolg ist die Fluoreszenzmarkierung des pathogenen Dengue-Virus mit einem speziell funktionalisierten Fluoreszenzfarbstoff.^[25] Dadurch konnten wertvolle Informationen über die pathogene Wirkung des Virus durch Visualisierung der Virus-Zell Interaktionen zu verschiedenen Zeitpunkten der Pathogenese erhalten werden. Erst kürzlich gelang es chinesischen Forschern, aus - durch Thrombozyten verstopften - Blutgefäßen, Blutplasma zu isolieren und hieraus mittels Gelelektrophorese und anschließender Fluoreszenzmarkierung die Proteinzusammensetzung des erkrankten Plasmas zu erhalten.^[26] Dadurch konnten wesentliche Informationen über die Eigenschaften zukünftig zu entwickelnder Medikamente gewonnen werden. Die erwähnten Beispiele zeigen eindrucksvoll, welche Anforderungen an die zur Fluoreszenzmarkierung von Biomolekülen geeigneten Fluoreszenzfarbstoffe zu erfüllen hat. Von großer Bedeutung ist hierbei neben der chemischen Beständigkeit, vor allem die hohe Lichtechtheit als Grundvoraussetzung für eine optimale Detektion der markierten Substanzen. Des Weiteren muss der Fluoreszenzfarbstoff eine, gegenüber der zu markierenden Spezies, reaktive funktionelle Gruppe besitzen, welche eine Verknüpfung zwischen Fluorophor und Zielmolekül erst ermöglicht. Sowohl funktionalisierte Perylenbisimide als auch Benzoperylen-trisimide erwiesen sich bereits als gut geeignet zur Fluoreszenzmarkierung von Substanzen mit diversen funktionellen Gruppen.^[27,28] Auch die strukturell eng verwandten Farbstoffklasse der Benzoperylenbisimide erscheinen daher sehr erfolgsversprechend für eine Anwendung im Bereich der Fluoreszenzmarkierung biologisch relevanter Verbindungen. Hierfür sind Benzoperylenfarbstoffe notwendig, welche an dem in Abbildung 2 als R'' bezeichneten Rest reaktive funktionelle Gruppen tragen. Als funktionelle Gruppen eignen sich je nach zu markierendem Target beispielsweise Aldehyde, Carbonsäuren, Alkohole und Amine.

A.1.5 Förster-Resonanzenergietransfer

Die Theorie des *Förster-Resonanzenergietransfers* (FRET) beschreibt den strahlungsfreien Energietransfer zwischen zwei Chromophoren. Dieses Phänomen wurde erstmals 1946 von *T. Förster* beschrieben.^[29] Mit FRET können intermolekulare Abstände zwischen zwei Chromophoren von ca. 0.5 - 10 nm genau bestimmt werden.^[30] Als optisches Nanometermaß fand der *Resonanzenergietransfer* bereits in vielen biochemischen und zellbiologischen Studien Anwendung.^[31] Auch die Natur findet ein derartiger Energietransfer statt. So ist der Förster-Resonanzenergietransfer gemeinsam mit dem Dexter-Energietransfer für die Funktion des Lichtsammelkomplexes bei der Photosynthese verantwortlich.^[32] Um FRET beobachten zu können, ist ein System aus zwei Chromophoren notwendig, welche optimalerweise einen Abstand im einstelligen Nanometerbereich haben sollten. Dabei wird ein hypsochrom absorbierender Donorfarbstoff mittels elektromagnetischer Strahlung in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht. Durch thermische Relaxation an die Umgebung erreicht der Donor den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes. Von diesem Zustand ausgehend erfolgt über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Energietransfer zu einem bathochrom absorbierenden Akzeptorfarbstoff. Sobald der Akzeptor den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes über thermische Relaxation erreicht, kann die restliche Energie als Fluoreszenzlicht abgegeben werden. Ob und mit welcher Effizienz ein *Förster-Energietransfer* stattfindet hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die Effizienz E des Energieübertrags wird durch Gleichung (I) angegeben.

$$E = \frac{k_T}{k_T + k_{nr}} \quad (\text{I})$$

Die Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desaktivierung des elektronischen angeregten Zustands des Donors ist durch k_{nr} gegeben, während k_T die *Förster-Energietransferrate* darstellt. Je kleiner das Verhältnis k_{nr}/k_T ist desto höher ist die FRET-Effizienz. Die *Förster-Energietransferrate* wird von mehreren Faktoren beeinflusst:

$$k_T = \frac{1000 (\ln 10) \kappa^2 J \Phi_D}{128 \pi^2 N_A \tau_D R^6} \quad (\text{II})$$

Die Fluoreszenzlebenszeit des Donorfarbstoffes ist mit τ_D gegeben. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Übergangsdipolmomente der beiden Chromophore ist in Gleichung (II) durch R berücksichtigt. Die *Förster-Energietransferrate* ist indirekt proportional zur sechsten Potenz dieses Abstandes. Folglich haben schon sehr geringe Abstandsänderungen einen erheblichen Einfluss auf die FRET-Effizienz. Neuere Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass sich die Abstandsabhängigkeit anders verhält als sie in der klassischen Formel angenommen wird.^[33,34] Das Überlappungsintegral J gibt die Stärke des Überlapps zwischen Emissionsspektrum des Donors und Absorptionsspektrum des Akzeptors an. Damit überhaupt ein *Förster-Energietransfer* stattfinden kann, ist es notwendig, dass beide Spektren überlappen. Je größer dieser Überlapp und die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_D des Donors ist, desto höher fällt k_T und damit die Effizienz des *Förster-Energietransfers* aus. Neben den genannten Faktoren hat auch die relative Orientierung der elektronischen Übergangsdipolmomente der beiden Chromophore zueinander einen Einfluss auf k_T (siehe Abbildung 4).

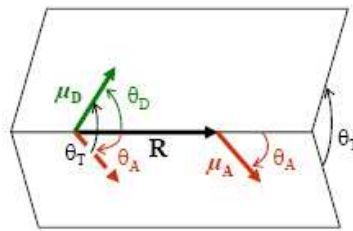


Abb. 4: Mögliche Orientierungen der dipolaren Übergangsmomente in einem bichromophoren System.^[35]

Die Orientierung der Momente ist mit κ^2 in Gleichung (II) berücksichtigt und wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$\kappa^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (\text{III})$$

Bei paralleler Ausrichtung beider Chromophore zueinander ist die FRET-Effizienz maximal. Für frei bewegliche Farbstoffe wird ein über alle möglichen Orientierungen gemittelter Wert von $\kappa^2 = 2/3$ angenommen. Nach der klassischen Förster-Theorie sollte bei orthogonaler Ausrichtung kein Energietransfer stattfinden. Allerdings wurde kürzlich gezeigt, dass schon kleinste Schwingungen - welche die Orthogonalität kurzfristig aufheben - ausreichend sind, um FRET mit sehr hoher Effizienz zu erzeugen.^[33,36]

A.2 Motivation und Zielsetzung

Aufgrund der vorstehend erläuterten Sachverhalte sollen im Rahmen dieser Arbeit folgende Themenkomplexe untersucht werden:

- ❖ Synthese eines angularen Benzoperylenmonoimidmonoanhydrids sowie angularer Benzoperylenbisimide und deren photophysikalische und elektrochemische Untersuchung.
- ❖ Synthese von mit aromatischen Aldehyden funktionalisierten, angularen Benzoperylenbisimiden sowie deren Umsetzung mit diversen primären Aminen zu den entsprechenden Iminen.
- ❖ Fluoreszenzmarkierung des Enzyms Katalase mit diversen Perylenfarbstoffen sowie Optimierung der Reaktionsbedingungen der Markierungsreaktion.
- ❖ Synthese cyclischer Amidine auf Basis angularer Benzoperylenbisimide.
- ❖ Synthese kernsubstituierter Benzoperylenmonoimidmonoanhydride.
- ❖ Synthese von Bichromophoren auf Basis von Benzoperylenbisimiden. Diese sollen bezüglich ihrer optischen Eigenschaften, insbesondere auf *Resonanzenergie-transferprozesse* untersucht werden.
- ❖ Synthese bichromophorer Systemen mit kernsubstituierter Benzoperylenbisimiden.
- ❖ Bichromophore Systeme von Corrolen mit Benzoperylenbis- und trisimiden sowie mit lateral heterocyclisch erweiterten Perylenbisimiden.
- ❖ Synthese von mit aromatischen Aldehyden funktionalisierten Perylenmonoimiden sowie deren Umsetzung mit diversen primären Aminen zu den entsprechenden Iminen.

- ❖ Alternative Synthesewege zur Darstellung von Perylenbisimiden bzw. deren Bichromophore.
- ❖ Untersuchung der Möglichkeit der Darstellung von Benzoterrylenderivaten ausgehend von angularen Benzoperylenmonoimidmonoanhydriden bzw. Benzoperylenbisimiden.

B Theoretischer Teil

B1 Angulare Benzoperylenbisimide

B1.1 Literaturbekannte Benzoperylenimide

Bisher sind in der Literatur nur die von Kirner^[37] entwickelten Benzo[ghi]perylentrisimide **5** bekannt (vgl. S.3). Deren chemische und physikalische Eigenschaften sind weitestgehend erforscht. So lassen sich ausgehend von Benzo[ghi]perylenbisimidmonoanhydrid **7** durch Kondensationsreaktionen mit primären Aminen darstellen. Bi- bzw. multichromophore Systeme sind ebenfalls bezüglich photophysikalischer Effekte gut untersucht und entweder via Kondensation, nucleophile Substitution oder über metallorganische Kupplungsreaktionen zugänglich.^[38] Im Gegensatz dazu ist von den Benzo[ghi]perylenbisimiden lediglich das bezüglich der Imidfunktionalitäten lineare *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (**8**)^[16] bekannt. Des Weiteren ist noch das Benzo[ghi]perylenmonoimid **9** in der Literatur beschrieben.^[39] Jedoch besitzt weder das Benzoperylenbisimid **8** noch das Monoimid **9** die für weitere Umsetzung notwendigen Funktionalitäten. Das lineare Bisimid unterscheidet sich zudem UV/Vis-spektroskopisch nicht nennenswert von den Benzo[ghi]perylentrisimiden **5**. Ein für weitere chemische Umsetzungen geeignetes Benzoperylenbisimid müsste also mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe beinhalten. Die Darstellung diesbezüglich optimierter Benzoperylenbisimids sowie deren photophysikalische Untersuchung werden im Folgenden beschrieben.

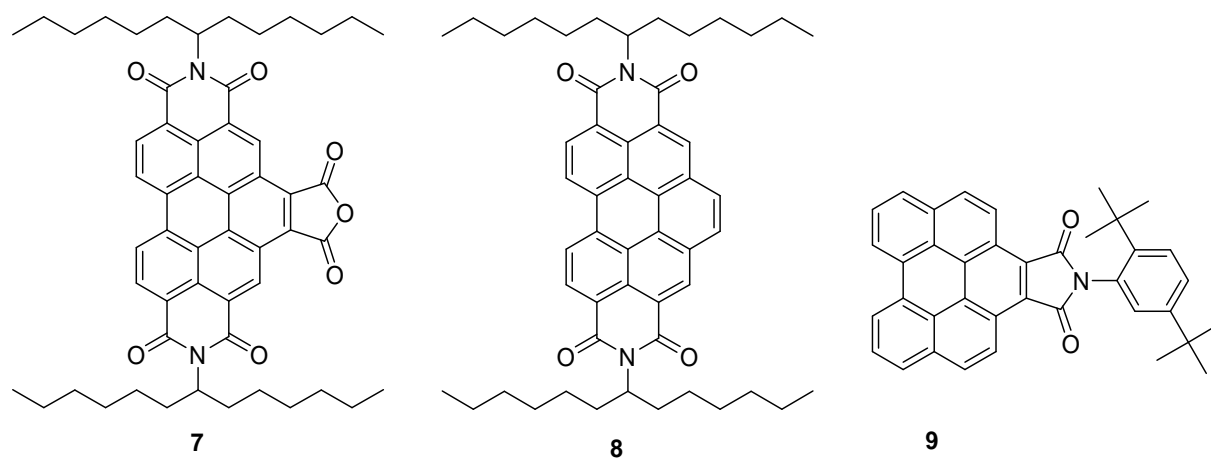


Abb. 5: Benzo[ghi]perylenbisimidmonoanhydrid **7**, lineares Benzoperylenbisimid **8** und Benzoperylenmonoimid **9**.

B1.2 Entwicklung eines angularen Benzo[ghi]peryleneimidmonoanhydrids

Die bezüglich der funktionellen Gruppen angularen Benzo[ghi]peryleneimidmonoanhydride **10** wären geeignete Ausgangsverbindungen zur Synthese angularer Benzo[ghi]perylenebisimide **6** (siehe Abbildung 6).

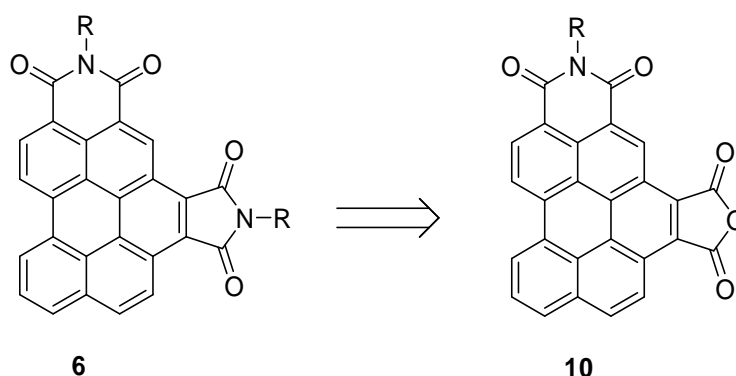
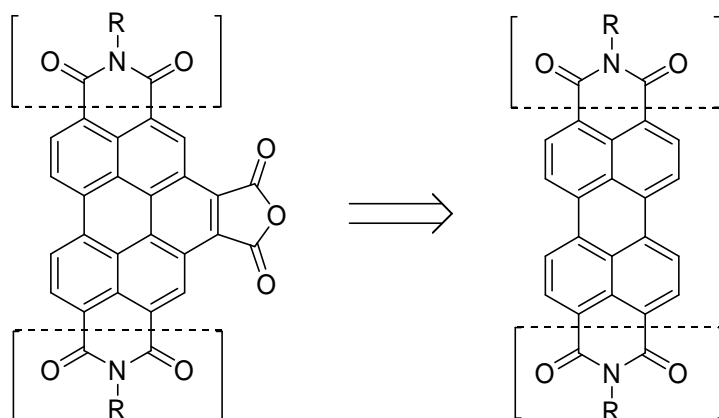


Abb. 6: Allgemeine Struktur der Benzo[ghi]perylenebisimide **6** und Benzo[ghi]peryleneimidmonoanhydride **10**

Einen eleganten Zugang zu den literaturbekannten Benzo[ghi]perylenebisimidmonoanhydriden **7** liefert die Umsetzung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden **1** mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Rearomatisierung mit dem Oxidationsmittel Chloranil.^[37] Hierbei handelt es sich um eine *Diels-Alder-Reaktion* nach der *Clar-Variante*.^[40] Da auch Benzo[ghi]perylene über eine analoge *Diels-Alder-Reaktion* ausgehend von Perylen dargestellt werden kann ist,^[41] (siehe Abbildung 7 oben) sollte eine Synthese angularer Benzo[ghi]peryleneimidmonoanhydriden **10** ausgehend von Perylen-3,4-dicarboximiden **3** ebenfalls möglich sein (Abbildung 7 unten). Ein Derivat von **10** ist bereits einmal erwähnt worden,^[42] dabei jedoch als schwerlösliches Material beschrieben worden, während eine verhältnismäßig leichtlösliche Substanz erwartet wird. Da zudem die analytischen Daten stark von den erwarteten Werten abwichen, bestehen begründete Zweifel an der Identität der beschriebenen Substanz.



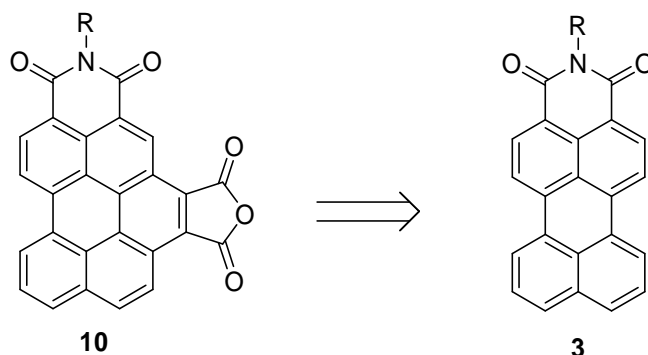


Abb. 7: Darstellung von Benzoperylenanhydriden ausgehend von den entsprechenden Perylenderivaten (oben); Darstellung angularer Benzo[ghi]perylenebisimidmonoanhydriden **10** ausgehend von Perylen-3,4-dicarboximiden **3** (unten).

Das präparativ gut zugängliche *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (**11**)^[12] wird hierbei mit Maleinsäureanhydrid zum *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-hexacarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**) umgesetzt. Bei einer *Diels-Alder-Reaktion* mit normalen Elektronenbedarf reagieren elektronenreiche Diene mit elektronenarmen Dienophilen in einer [4+2]-Cycloaddition. Während das elektronenarme Maleinsäureanhydrid als Dienophil fungiert, handelt es sich bei **11** aufgrund der elektronenziehenden Imidfunktion um ein relativ elektronenarmes Dien. Die hierdurch entstehende erhöhte Energiedifferenz zwischen HOMO des Diens und LUMO des Dienophils sowie das daraus resultierende, etwas geringere Überlappungsintegral der Orbitale ist bei der Synthese von **7** noch ausgeprägter, kann jedoch durch längere Reaktionszeiten kompensiert werden.^[16] Das als Oxidationsmittel fungierende *p*-Chloranil führt durch Rearomatisierung des Diels-Alder-Produkts zur Bildung des Anhydrids **12** und verschiebt zusätzlich das Gleichgewicht auf die Seite von **12** (siehe Abbildung 8).

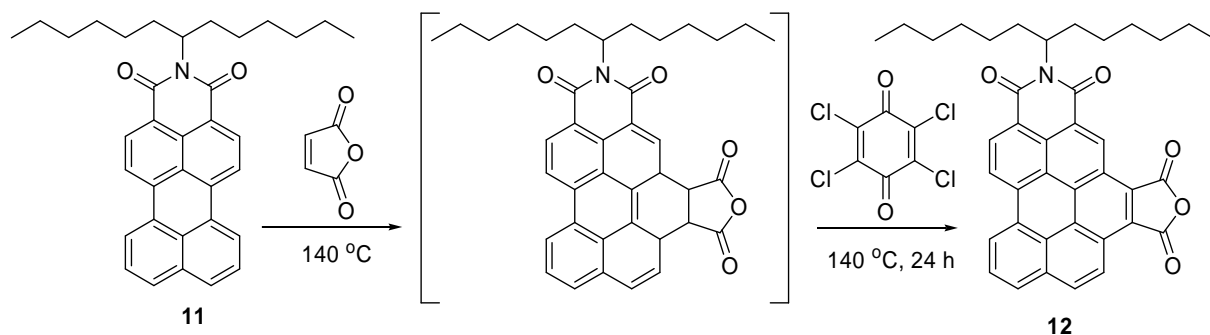


Abb. 8: Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-hexacarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**).

Maleinsäureanhydrid fungiert in dieser Reaktion sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie erhält man *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-hexacarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**) elementaranalysenrein und in sehr guten Ausbeuten (> 85 %) als gelb-orangen, intensiv gelb-grün fluoreszierenden Feststoff. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 598$, sowie das durch Protonenabspaltung und McLafferty-Abspaltung des sekundären Alkylrests entstehende Fragment bei $m/z = 415$. Die hochauflösende Massenspektroskopie belegt ebenfalls die Bildung von **12**. Das ^1H -NMR-Spektrum stimmt weitestgehend mit dem Spektrum von **11** überein, nur die aromatischen Protonen des Benzoperylenkerns im Bereich von 8.36 bis 9.32 ppm sind gegenüber **11** etwas tieffeldverschoben. Das zwischen der Anhydrid- und Imidfunktion lokalisierte Proton des Benzoperylengerüst liefert ein deutlich tieffeldverschobenes Singulett bei 10.09 ppm. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Signale der Carbonylkohlenstoffe des Anhydrids bei 166.9 und 167.1 ppm, die mit den Signalen der Carbonylkohlenstoffe des Imids überlagern. Im IR-Spektrum sind die Absorptionsbanden der (C=O)-Valenzschwingungen der Anhydridfunktion bei 1776 und 1832 cm^{-1} zu beobachten. Im UV/Vis-Absorptionsspektrum sind Maxima bei 347.6, 361.9 und 438.4 nm 477.6 nm zu sehen, welche im Vergleich zu **11** um ca. 30 nm hypsochrom verschoben sind. Besonders zu erwähnen ist die schwächere Absorptionsbande bei 477.6 nm, die in dieser Form weder im Perylenmonoimid **12** noch in den strukturell ähnlichen Benzo[ghi]perylenebisimidmonoanhydriden **7** auftreten. Im Fluoreszenzspektrum sind Maxima bei 502.5 und 530.1 nm zu beobachten welche im Vergleich zu den Fluoreszenzmaxima von **11** ebenfalls hypsochrom verschoben (siehe Abbildung 9). Mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 64 % ist **12** ein starker Fluorophor.

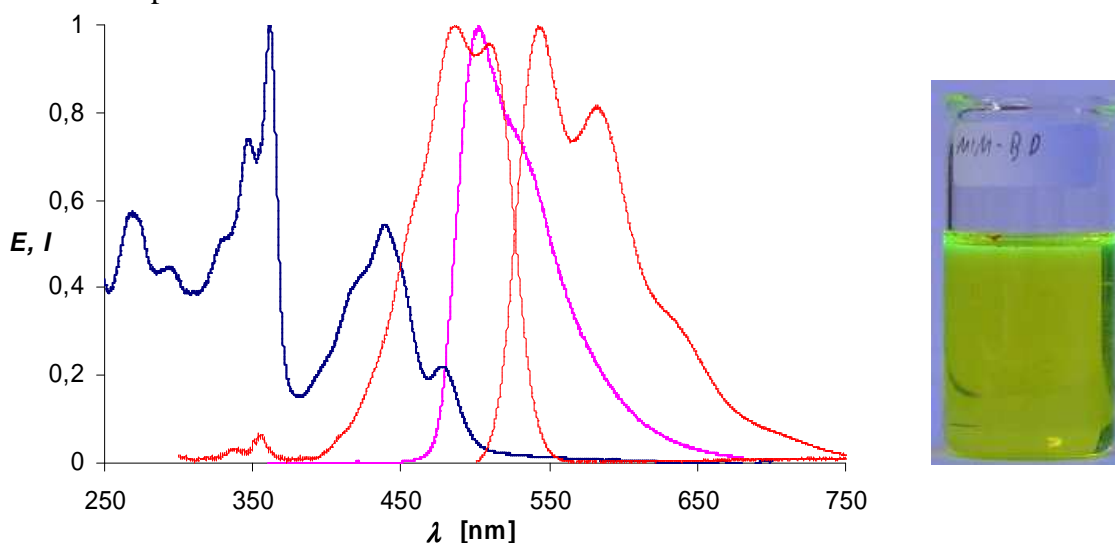


Abb. 9: Links: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (magenta) von **12** im Vergleich zu **11** (rot). Rechts: Chromophor **12** in Chloroform gelöst unter UV-Licht.

Da Elektronenübergänge bei ausgedehnten π -Systemen primär zwischen den Grenzorbitalen stattfinden, wurden die Energien für das HOMO und das LUMO von **12** mit Hilfe von DFT-Rechnungen quantenchemisch bestimmt. Um eine einfachere Berechnung zu ermöglichen, wurde der sekundäre Alkylrest durch eine Methylgruppe ersetzt. Wie in Abbildung 10 ersichtlich ist, befindet sich sowohl im HOMO als auch im LUMO Knoten am Imidstickstoff. Der verbrückende Sauerstoff der Carbonsäureanhydridfunktion besitzt im HOMO keinen und im LUMO nur einen minimalen Orbitalfunktionswert, so dass die spektroskopischen Auswirkungen der Substitution dieses Sauerstoffs durch den Stickstoff neu eingeführter primärer Amine gering sein sollte.

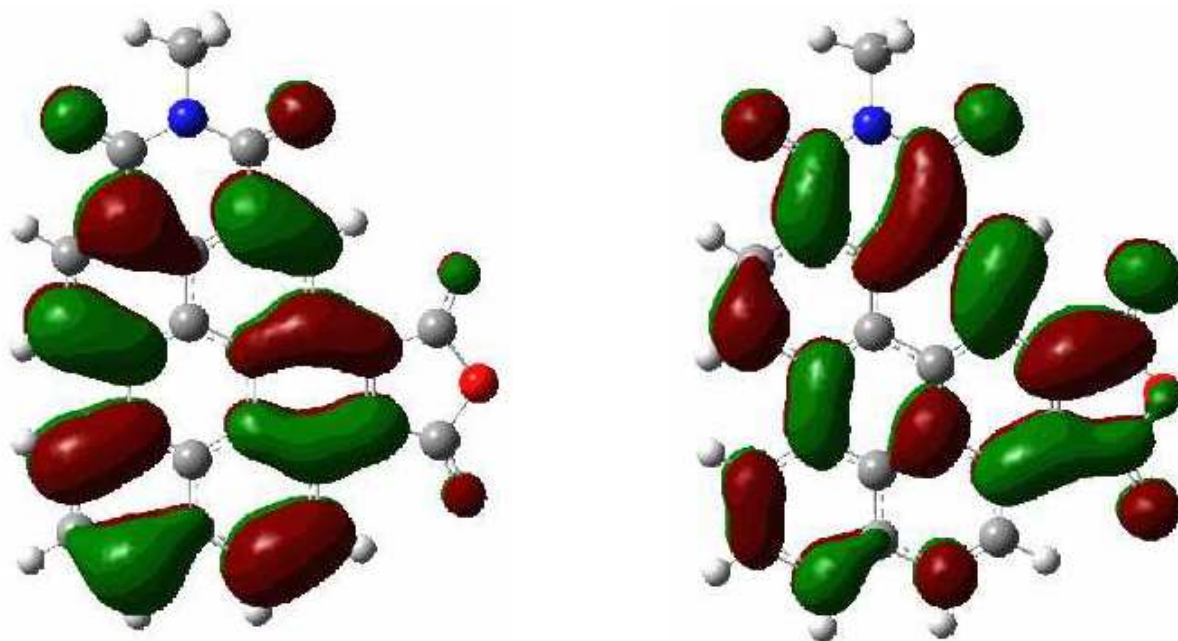


Abb. 10: HOMO (links) und LUMO (rechts), des Methylderivats des Chromophors **12** (DFT-B3LYP).

B1.3 Darstellung angularer Benzo[ghi]perylenebisimide

B1.3.1 Darstellung von Modell- bzw. Referenzverbindungen

Ausgehend von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-hexacarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**) sollen im Folgenden angulara Benzo[ghi]perylenebisimide dargestellt werden. Um den Einfluss der Sauerstoffs substitution durch einen Stickstoff auf den Chromophor zu untersuchen wird eine Reihe von entsprechenden Referenzsubstanzen synthetisiert. Zunächst erfolgt die Kondensation mit 1-Hexylheptylamin zu dem angularen Benzoperylentetracarbonsäurebisimid **13** (siehe Abbildung 11 oben). Dieses ist ein Regioisomeres des literaturbekannten linearen Benzoperylenbisimids **8**. Im Gegensatz zu **8**, bei dem die beiden Carbonsäureimid-Einheiten linear angeordnet sind, stehen in **13** beide Carbonsäureimid-Einheiten senkrecht zueinander. Durch Einführung des zweiten 1-Hexylheptyl-Rests ist **13** hervorragend in lipophilen Medien löslich. Die Synthese von **13** erfolgt zunächst gemäß einer literaturbekannter Methode zur Darstellung von Benzo[ghi]perylene-trisimiden.^[16] Dazu wird eine Lösung von **12** in Chinolin mit dem 1-Hexylheptylamin versetzt und 24 h bei 160 °C erhitzt. Chinolin dient dabei nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Base. Die Base wird für die Bildung des Bisimids **13** benötigt, da die Nucleophilie des Amins durch Deprotonierung deutlich erhöht wird. Durch Verwendung der nicht nucleophilen Base Chinolin sollen eventuelle Nebenreaktionen des Lösungsmittels mit dem Anhydrid **3** umgangen werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung kann **13** als oranger Feststoff erhalten. Die Ausbeuten sind mit 34 % jedoch nicht befriedigend, weshalb zur Evaluierung der optimalen Reaktionsbedingungen die Kondensation in geschmolzenen Imidazol bzw. in angesäuerter Chlorformlösung wiederholt wird. Beide Methoden sind bereits literaturbekannt^[43] und werden auf die Synthese von **13** übertragen. Bei der Variante mit Imidazol werden **12**, 1-Hexylheptylamin und katalytische Mengen Zinkacetat-Dihydrat in geschmolzenem Imidazol erhitzt. Da es sich bei Imidazol um eine im Vergleich zu Chinolin deutlich nucleophilere Base handelt, wird ein Anstieg der möglichen Konkurrenzreaktionen mit **12** erwartet. Diese Vermutung bestätigt sich allerdings nicht. Bei der säurekatalysierten Kondensation wird **12** in Chloroform gelöst, mit einem Tropfen Trifluoressigsäure (TFA) sowie Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. In beiden Fällen erhält man das Bisimid **13** nach säulenchromatographische Aufreinigung als orangen, intensiv gelb-grün fluoreszierenden Farbstoff. Es werden bei beiden Kondensationsmethoden signifikant höhere Ausbeuten im Vergleich mit der chinolinbasierten Kondensation erzielt. Die säurekatalysierte Methode lieferte Ausbeute von ca. 75 %. Die Verwendung von Imidazol

fürte sogar zu Ausbeuten über 90 %. Aufgrund der elementaranalysenreinen Darstellung sowie der geringen Toxizität erweist sich Imidazol bei derartigen Synthesen als optimales Lösemittel. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 779$ sowie die nach einfacher bzw. zweifacher McLafferty-Abspaltung der sekundären Alkylreste entstehenden Fragmente bei $m/z = 597$ bzw. $m/z = 415$. Durch die Reaktion zum Imid lässt sich im IR-Spektrum die für Carbonsäureanhydride charakteristische (C=O)-Valenzschwingungen bei 1832 cm^{-1} nicht mehr finden. Sowohl das ^1H -NMR- als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt eine durch die Insertion des zusätzlichen 1-Hexylheptylrestes bedingte Verdoppelung der aliphatischen Signale. Die Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des Anhydrids **12** (siehe Abbildung 11 unten). Damit stehen die experimentellen Ergebnisse in Einklang mit den auf DFT-Rechnungen basierenden quantenchemische Vorhersagen. Die Fluoreszenzlebensdauer von **13** beträgt in Dichlormethan 6.7 ns und ist damit etwas kürzer als die unter gleichen Bedingungen bestimmte Fluoreszenzlebensdauer der Benzoperylentrissimide **5** (7.2 ns).^[44] Mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 31 % ist das Bisimid **13** immer noch ein kräftiger Fluorophor, jedoch führt die Derivatisierung des Anhydrids **12** in das Imid **13** zu einer signifikanten Effizienzverringern der Fluoreszenz.¹

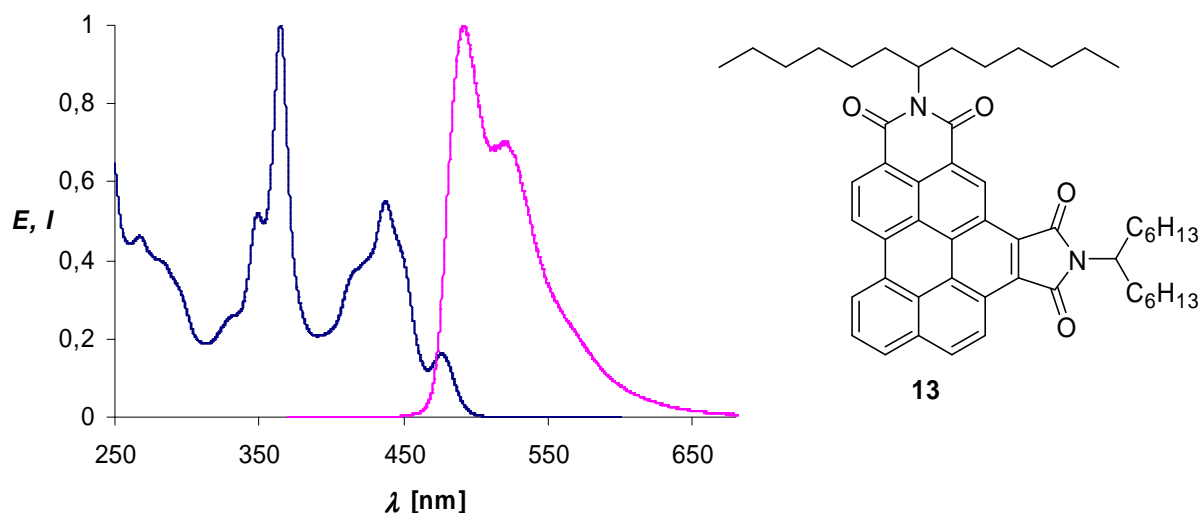


Abb. 11: Struktur des Bisimids **13** (oben); UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **13** (unten).

¹ Details der photophysikalischen Untersuchung von **13** siehe B1.4.2.

Zur weiteren Abklärung des Einflusses der Imidbildung auf die photophysikalischen Eigenschaften ist es sinnvoll eine Reihe weiterer Benzoperylenbisimide **6** darzustellen und zu untersuchen. Methodisch entsprechen die Synthesen der des Bisimids **13**. Durch Umsatz von Anilin, Ethylammoniumchlorid, *cyclo*-Hexylamin, 1-Naphthylamin und Benzylamin mit **12** in geschmolzenen Imidazol und säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man die Benzoperylenbisimide **14** - **18** elementaranalysenrein und in hervorragenden Ausbeuten von 84 -99 % (siehe Abbildung 12). Die Maxima der Absorptions- und der Fluoreszenzspektren entsprechen im Wesentlichen den Werten von **13**. Mit Fluoreszenzquantenausbeuten liegen im Bereich von 20 bis 24 % und liegen damit etwas unter den bei **13** erhaltenen Quantenausbeuten. Im Falle von **17** können theoretisch zwei Atropisomere **17a** bzw. **17b** gebildet werden, da die Rotation des Naphthylrests um die N-C-Bindung, aufgrund der Wechselwirkung des Fünfringcarbonylsauerstoffs mit dem Naphthylproton in 8'-Position, sterisch behindert sein sollte (siehe **17c** in Abbildung 12). Eine vergleichbare sterische Rotationshinderung ist bereits bei Fluorescein bekannt.^[45] Erstaunlicherweise liefert auch die Umsetzung von **12** mit dem sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butylamin das entsprechende Bisimid **19**. Die Kondensation eines sterisch so anspruchsvollen Alkylamins konnte bisher lediglich für die aus Sechsringdicarboximiden aufgebauten Perylenbisimide beobachtet werden.^[46] Kondensationsreaktionen von *tert*-Butylamin in sterisch anspruchsvollere Fünfringcarboximide, wie sie im Falle der Benzoperylenbisimide vorliegen, sind in der Literatur bisher nicht bekannt. Präperativ verläuft die Reaktion in Analogie zu den bisher beschriebenen Kondensationsreaktionen. Ein zur Überprüfung des Reaktionsfortschritts angefertigtes Dünnschichtschromatogramm zeigt nach 1.5 Stunden keine Spuren des Edukts **12** sowie einen neuen sehr intensiv gelb-grünlich fluoreszierenden Spot in einem für angulare Benzoperylenbisimide zu erwartenden R_f -Bereich. Im Massenspektrum ist der Molekülpeak bei $m/z = 653$ sowie das durch Abspaltung des sekundären Alkylrestes entstehende Fragment bei $m/z = 471$ zu sehen. Ein zur Kontrolle angefertigtes Dünnschichtschromatogramm nach standardmäßiger Aufarbeitung in verdünnter salzsaurer Lösung zeigt jedoch ein deutlich verändertes Bild. Die Produktbande ist zwar noch vorhanden, jedoch weit weniger intensiv als noch vor der sauren Aufarbeitung. Zusätzlich sind nun wieder deutliche Banden von **12** zu erkennen (siehe Abbildung 13). Massenspektroskopische Untersuchungen vor und nach der Aufarbeitung bestätigen diese Beobachtung. Offenbar handelt es sich um eine säurekatalysierte partielle Hydrolyse des Bisimids **19**. Aufgrund der beschriebenen Phänomene kann **19** auch lediglich in Ausbeuten von 20% erhalten werden. Die Maxima im UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum entsprechen von der Bandenform den

bisherigen Benzoperylenbisimiden **13** -**18**, sind jedoch in beiden Fällen gegenüber **13** -**18** um ca. 5 nm zu hypsochromen Wellenlängen verschoben (siehe Abbildung 13).

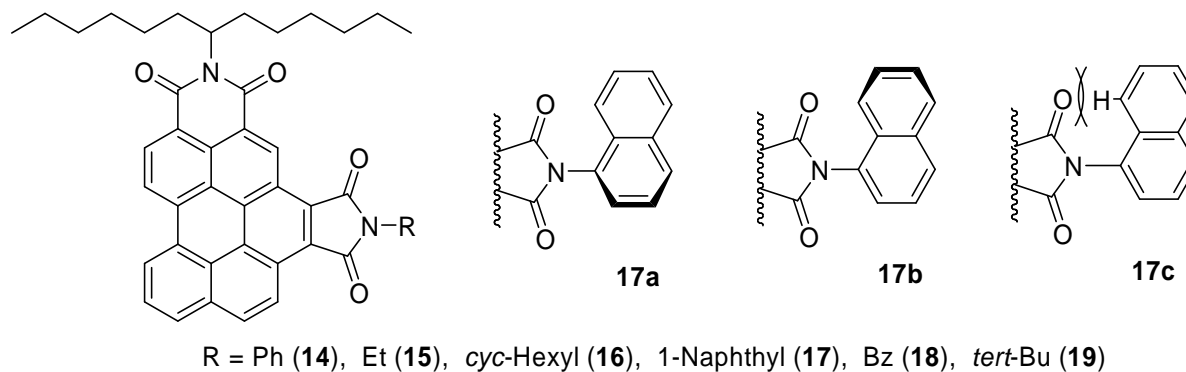


Abb. 12: Struktur des Bisimide **14** - **19**.

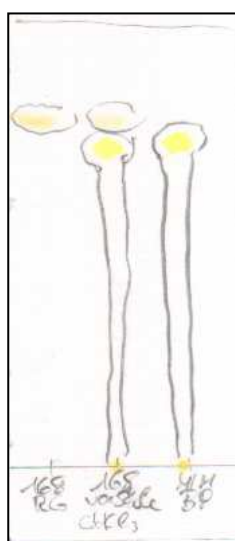
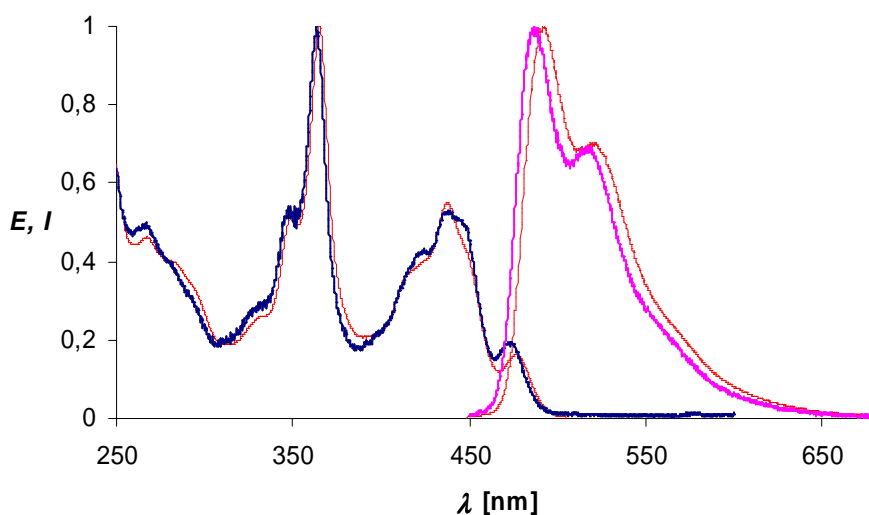


Abb. 13: Oben: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (magenta) von **19** im Vergleich zu **13** (rot). Unten: Dünnschichtchromatogramm von **19** aus dem Reaktionsgemisch (linke Spur), nach saurer Aufarbeitung (mittlere Spur) und **12** (rechte Spur).

B1.3.2 Darstellung funktionalisierter Benzo[ghi]perylenebisimide

Nachdem die Darstellung angularer Bisimide mit Hilfe der Modellverbindungen **14 -18** bezüglich Ausbeute und Reinheit optimiert werden konnte, soll im folgenden Abschnitt ein Zugang zu funktionalisierten angularen Benzo[ghi]perylenebisimide entwickelt werden. Hierfür werden primäre Amine benötigt, welche mindestens eine weitere, zur Fluoreszenzmarkierung diverser Materialien erforderliche, funktionelle Gruppe besitzen. Im Folgenden wird die Synthese verschiedenst funktionalisierter Benzoperylenebisimide und deren Fähigkeit zur Fluoreszenzmarkierung untersucht.

B1.3.2.1 Benzo[ghi]perylenebisimide mit Aldehydfunktionalität

Die Synthese von mit Aldehyden funktionalisierten Perylenebisimiden und Benzoperylen-trisimiden konnte bereits erfolgreich gezeigt werden.^[27,28] Dabei werden acetalgeschützte Aminoaldehyde mit den entsprechenden Anhydriden umgesetzt. Der Abstand zwischen dem Fluorophor und der Aldehydfunktion kann durch den Einbau unterschiedlich strukturierter Aminoaldehyde variiert werden.

B1.3.2.1.1 Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzyl]benzo[ghi]-perylene-3,4,6,7-bis(dicarboximid) (**20**) und *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-formylbenzyl)benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-bis(dicarboximid) (**21**)

Die Synthese von **20** erfolgt in Analogie zur Darstellung von **13** durch Kondensation von 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin mit **3** (siehe Abbildung 15 oben). Auch hierbei liefert Imidazol als Lösungsmittel und Base signifikant höhere Ausbeute als die Verwendung von Chinolin (81 gegenüber 34 %). Damit unterscheiden sich die Kondensationsreaktionen von analogen Umsetzungen mit Benzoperylen-trisimiden, bei denen mit Chinolin als Lösungsmittel sehr gute Ausbeuten erzielt wurden.^[28] 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin lässt sich ausgehend von kommerziell erhältlichen Cyanobenzaldehyd darstellen. Man schützt den Aldehyd zunächst durch eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion mit Ethylenglykol.^[47] Das durch die Verwendung des Diols Ethylenglykol gebildete cyclische Acetal erwies sich in früheren Untersuchungen als deutlich beständiger als entsprechende, offenkettige Acetale.^[27] Durch anschließende Reduktion des geschützten Cyanobenzaldehyds erhält man 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (siehe Abbildung 14).

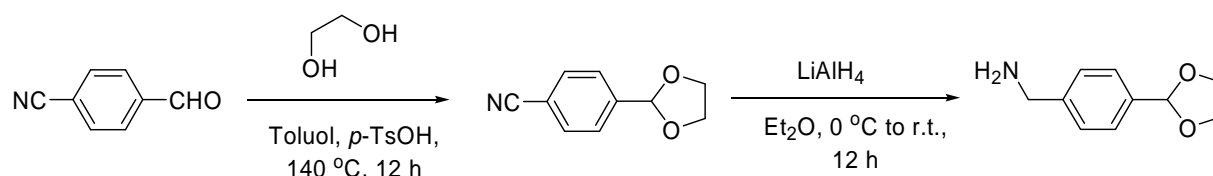
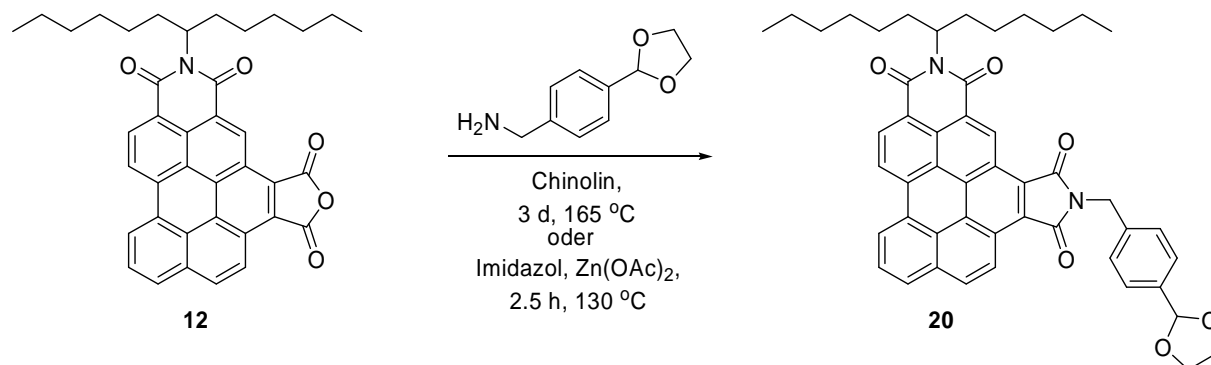


Abb. 14: Synthese von 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin ausgehend von Cyanobenzaldehyd.^[25]

Um eine Spaltung des Acetals zu verhindern erfolgt sowohl die Synthese als auch die Aufarbeitung von **20** unter basischen Bedingungen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man das Acetal **20** elementaranalysenrein als orangen Feststoff. Im Massenspektrum ist der Molekülpeak bei $m/z = 759$ sowie das Fragment bei $m/z = 715$ sichtbar, welches durch Abspaltung der Acetalschutzgruppe entstehen. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den bereits von **12** bekannten Signalen zusätzliche Signale des einkondensierten Acetals zu sehen. So zeigt das Spektrum im Bereich von 4.04 - 4.07 und 4.14 - 4.16 ppm zwei Multipletts der acetalischen Methylengruppen sowie das Singulett benzylicischen Methylengruppe bei 4.80 ppm. Des Weiteren kann dem Singulett bei 5.89 ppm die Methingruppe des Acetals zugeordnet werden. Bei 7.64 und 7.68 ppm zeigt das Spektrum zwei Dubletts mit je einer Kopplungskonstante von 9.0 Hz, die den aromatischen Protonen des einkondensierten Amins entsprechen (siehe Abbildung 15 unten). Darüber hinaus sind weder im ¹H-NMR- noch im ¹³C-NMR-Spektrum Signale im für Aldehyde charakteristischen Bereich von ca. 10 bzw. 190 ppm zu sehen, was die Stabilität des Acetals belegt. Das IR-Spektrum kann die (C-O-C)-Valenzschwingung des cyclischen Acetals bei 1078.5 cm⁻¹ gefunden werden. Sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum entsprechen den in **13** gefundenen Daten. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **20** beträgt 28 %.



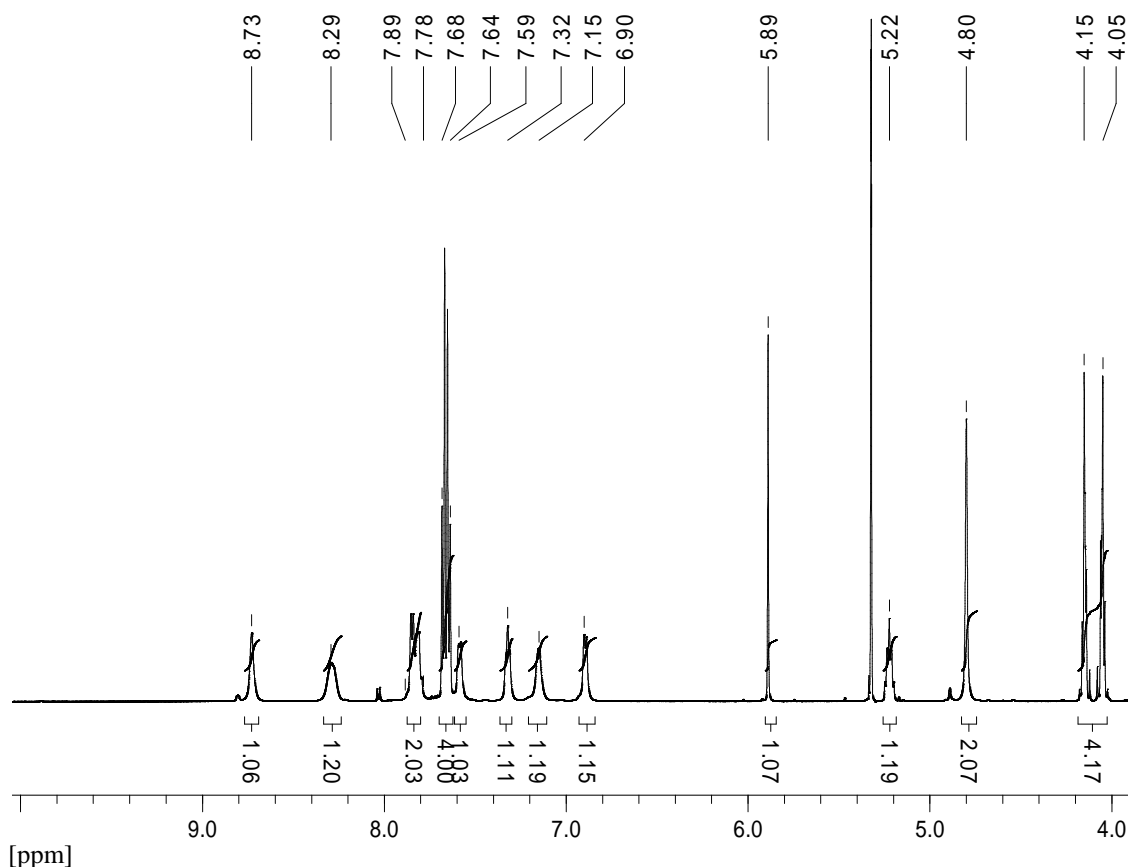


Abb. 15: Synthese (oben) und Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **20** in CD_2Cl_2 (unten).

Die Darstellung des Aldehyds **21** kann auf drei verschiedenen Wegen erfolgen (siehe Abbildung 16 oben). Zum einen ist eine Synthese via Kondensation möglich. Dabei wird analog zu **20** einkondensiert. Das erhaltene Acetal **20** wird nun jedoch sauer aufgearbeitet. Dabei wird **20** gespalten und man erhält direkt den Aldehyd **21**. Auffällig jedoch ist die erhöhte Stabilität von **20** gegenüber Säuren im Vergleich zu analog funktionalisierten Benzoperylentrissimiden. Diese sind durch Aufarbeitung in verdünnter Salzsäure zugänglich, wohingegen im Falle von **21** eine zusätzliche Behandlung mit Eisessig zur vollständigen Acetalspaltung nötig ist. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung kann **21** in elementaranalysenreiner Form als intensiv gelb-grün fluoreszierender, oranger Feststoff erhalten werden. Der Aldehyd **21** ist auch via säurekatalysierter Hydrolyse des Acetals **20** zugänglich. Dazu wird eine Lösung von **20** in THF mit 2 M Salzsäure-Lösung versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Trotz viertägiger salzsaurer Behandlung kann das Acetal **20** nicht vollständig hydrolysiert werden. Hier muss aufgrund der bereits erwähnten, ungewöhnlich hohen Stabilität von **20** eine Aufarbeitung mit einem Gemisch aus Salzsäure und Eisessig (1:1) erfolgen. Erst dann kann **21** nach entsprechender Aufarbeitung als oranger Feststoff erhalten werden.

Li et al. beschreibt den Zugang diverser Benzaldehydderivate durch Oxidation entsprechender Benzylalkohole.^[48] Dabei wird der Benzylalkohol in DMSO gelöst, mit wässriger HBr-Lösung versetzt und mehrere Stunden erhitzt (siehe Abbildung 16 unten).

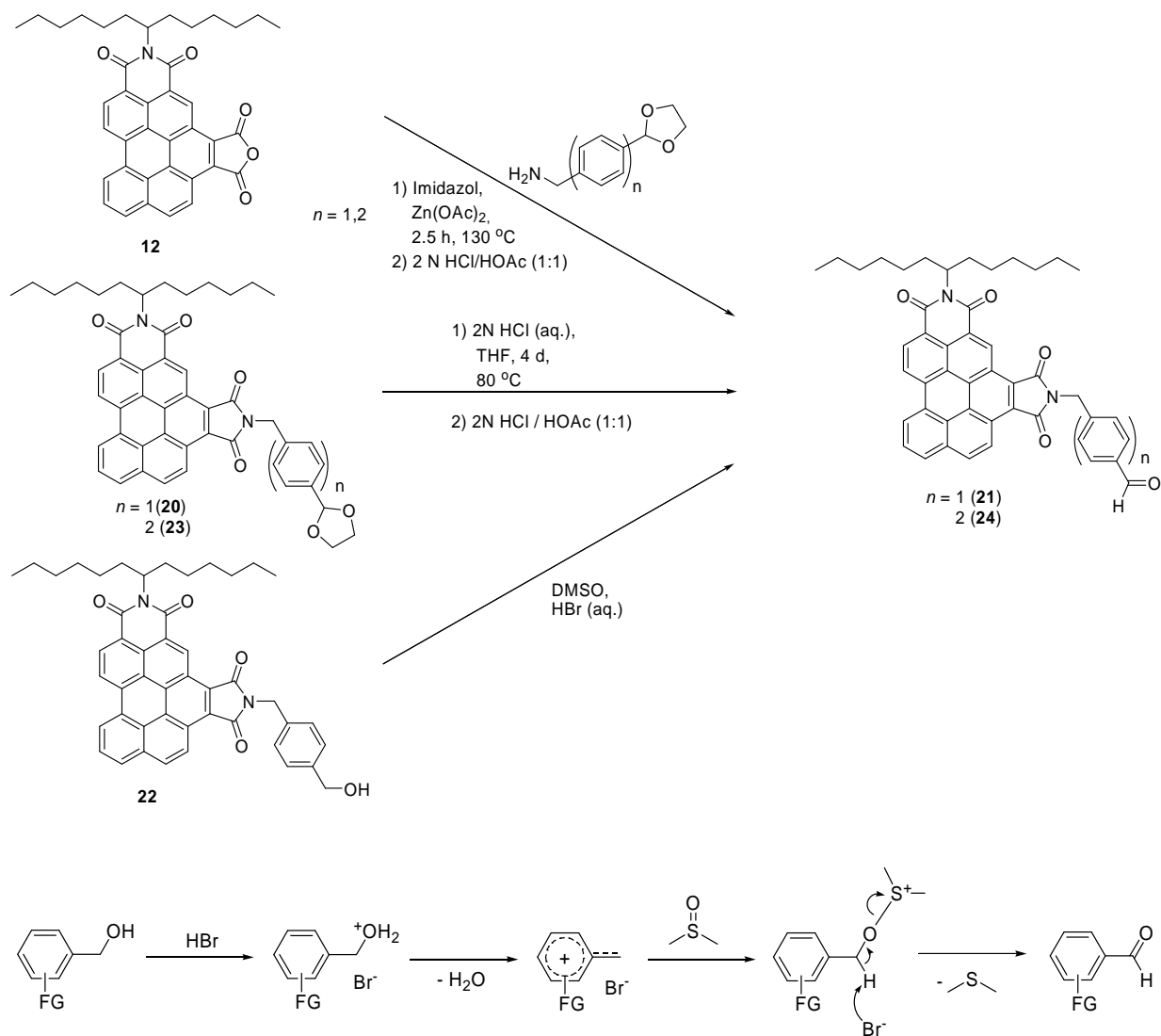


Abb. 16: Synthese der aldehydfunktionalisierten angularen Benzoperylenbisimide **21** und **24** (oben); Oxidation von Benzylalkoholderivaten zu Benzylaldehydderivaten mit DMSO/HBr nach *Li et al.* (unten).

Der dabei ablaufende Mechanismus liegt in der Nucleophilie des Sauerstoffs von DMSO, in Kombination mit der Generierung eines H_2O^+ -Nucleofugs begründet. Entropisch begünstigt wird die Oxidation darüber hinaus durch die Freisetzung von Dimethylsulfid. Die analoge Umsatz von *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-hydroxymethylbenzyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis-(dicarboximid) (**22**)² unter den genannten Bedingungen liefert ebenso den Aldehyd **21** selektiv und in guten Ausbeuten. Somit ist **21** mit jeder der vorgestellten Methoden gut

² Zur Darstellung des Benzylalkohols **22** siehe B.1.3.2.3

zugänglich. Der Syntheseweg via saurer Aufarbeitung sowie via Oxidation des Benzylalkohols **22** kann bevorzugt eingesetzt werden, wenn eine weitere Umsetzung des Aldehyds folgen soll, da auf diese Weise der Aldehyd ohne zusätzliche Zwischenschritte direkt freigesetzt wird. Wenn eine stabile Aufbewahrungs- und Lagerungsform erwünscht^[28] ist bzw. eine mögliche Oxidation des Aldehyds zur Säure ausgeschlossen werden soll empfiehlt sich die Variante unter Erhalt der Acetalfunktion. Die Massenspektroskopie zeigt neben dem Molekülpeak von **21** bei $m/z = 715$ und das durch die Abspaltung des *sec*-Alkylrests zustande kommende Fragment bei $m/z = 533$. Das aldehydische Proton ist im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bei 10.10 ppm und im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 191.9 ppm sichtbar (siehe Abbildung 17). Im IR-Spektrum überlagert die (C=O)-Valenzschwingung des freien Aldehyds mit den (C=O)-Valenzschwingungen der Imidfunktion des Grundgerüsts im Bereich von 1659 - 1701 cm^{-1} . Die Maxima im UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sind identisch mit denen des Acetals **20**. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **21** beträgt 30 %.

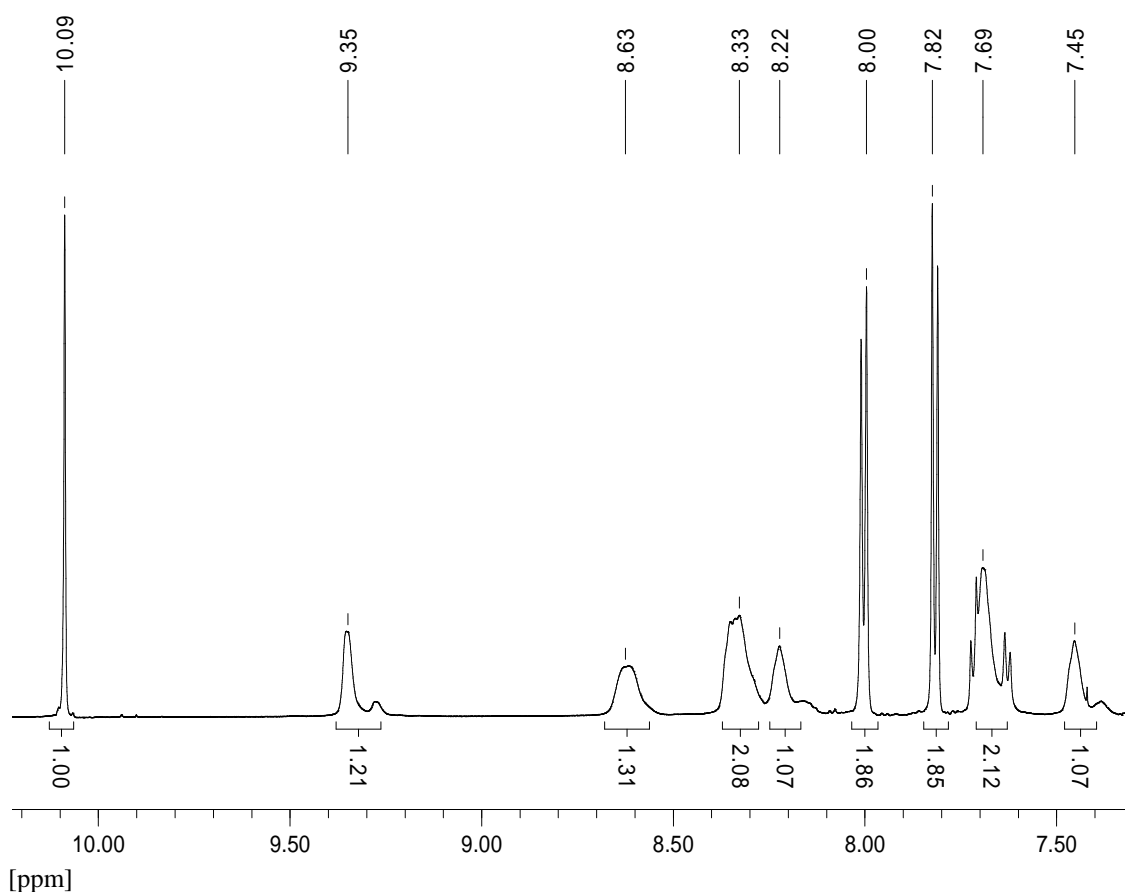


Abb. 17: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums in CD_2Cl_2 von **21**.

B1.3.2.1.2 Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{[4-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}benzo[*ghi*]perylene-3,4,6,7-bis(dicarboximid) (**23**) und *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(4-formylphenyl)benzyl]benzo[*ghi*]perylene-3,4,6,7-bis(dicarboximid) (**24**)

In Analogie zu *B1.3.2.1.1* lässt sich das Acetal **23** durch Umsetzung von **12** mit 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin darstellen. Dabei ist zunächst die Darstellung von 4'-Formylbiphenyl-4-carbonitril nötig.^[49] Dies gelingt mittels einer *Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion*. Die *Suzuki-Reaktion* beschreibt allgemein eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen aromatischen Organoboronsäuren und Arylhalogeniden.^[50] Dabei erwiesen sich organische Boronsäurederivate als vorteilhaft im Vergleich zu anderen aromatischen Organometallderivaten, da sie sehr tolerant gegenüber diversen funktionellen Gruppen sind. Darüber hinaus sind sie im Vergleich zu anderen bekannten Kreuzkupplungskomponenten, wie beispielsweise bei der *Stille-Reaktion*, wenig toxisch.^[51] Man verwendet 4-Brombenzonitril und 4-Formylphenylboronsäure, welche man mit katalytischen Mengen Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu Formylbiphenyl-4-carbonitril umsetzt. Formylbiphenyl-4-carbonitril lässt sich in Analogie zu *B1.3.2.1.1* in einer zweistufigen Reaktion zu 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin konvertieren^[25] (siehe Abbildung 18).

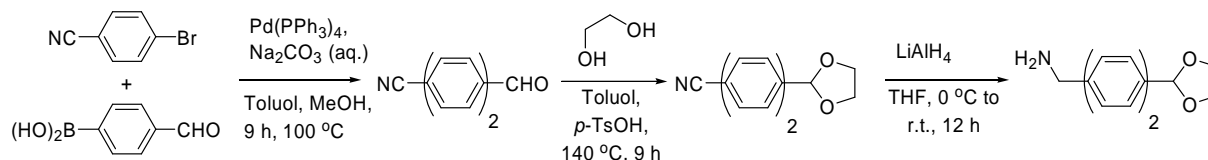
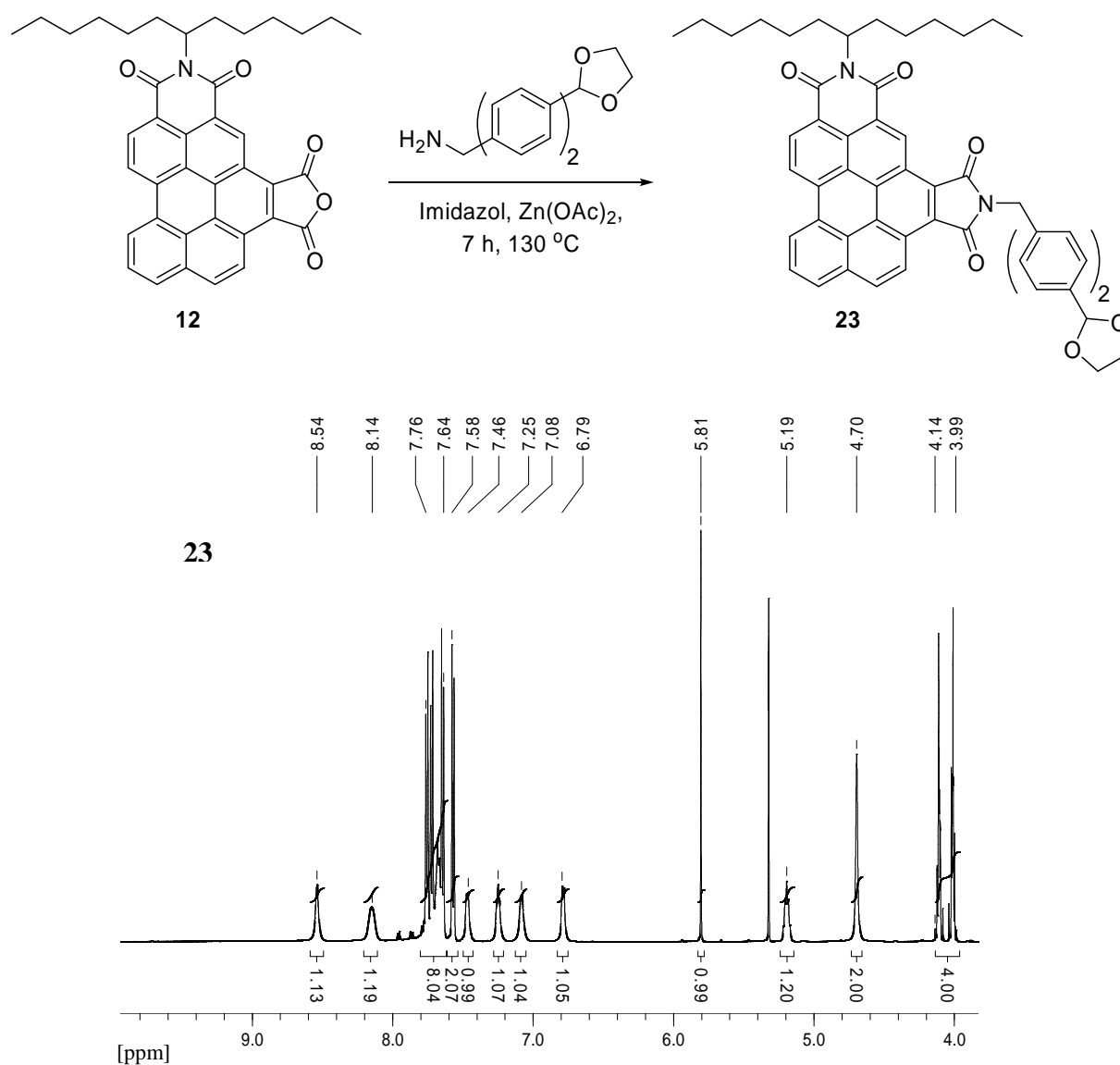


Abb. 18: Synthese von Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin.^[27]

Nach basischer Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung kann **23** als intensiv gelb-grün fluoreszierender oranger Feststoff erhalten werden (siehe Abbildung 19 oben). Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak des Acetals **23** bei $m/z = 835$ sowie bei $m/z = 653$ durch einfache McLafferty-Abspaltung entstehende Fragment. Im ¹H-NMR-Spektrum spalten die beiden Methylengruppen des Acetals zu zwei Multipletts bei 3.99 – 4.03 und 4.10 – 4.14 ppm auf. Darüber hinaus ist die der Imidfunktion benachbarte Methylengruppe als Singulett bei 4.70 ppm und die Methingruppe des Acetals als Singulett bei 5.81 ppm zu sehen (siehe Abbildung 19 mitte). Im IR-Spektrum ist die acetaltypische (C-O-C)-Valenzschwingung bei 1079.7 cm⁻¹ sichtbar. Die Absorptionsmaxima im UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum entsprechen den bisher beschriebenen angularen Benzoperylenbis-imiden. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 27 %. Darüber hinaus belegt eine korrekte

Elementaranalyse die hohe Reinheit des Acetals **23**. Die Darstellung des Aldehyds **24** kann analog zu *B1.3.2.1.1* ebenfalls auf verschiedenen Wegen erfolgen (siehe Abbildung 16 oben). Je nach Verwendungszweck, ob nun eine stabile Lagerungsform oder die Weiterverarbeitung des Aldehyds gewünscht wird, kann zwischen den verschiedenen Syntheserouten gewählt werden. Im Massenspektrum sind nicht nur der Molekülpeak bei $m/z = 791$, sondern auch der Basispeak bei $m/z = 609$ sichtbar, welcher durch Abspaltung des *sec*-Alkylrests zustande kommt. Das Proton der Aldehydgruppe erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bei 10.01 ppm und liefert im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei 191.8 ppm (siehe Abbildung 19 unten). Die (C=O)-Valenzschwingung des freien Aldehyds wird durch die (C=O)-Valenzschwingung des Imids überlagert. Erwartungsgemäß sind sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum mit den bisherigen angularen Benzoperylenbisimiden identisch. Eine Fluoreszenzquantenausbeute von 28 % stimmt somit gut mit den Werten der vorangegangenen Verbindungen überein. Darüber hinaus belegt eine korrekte Elementaranalyse die hohe Reinheit von **24**.



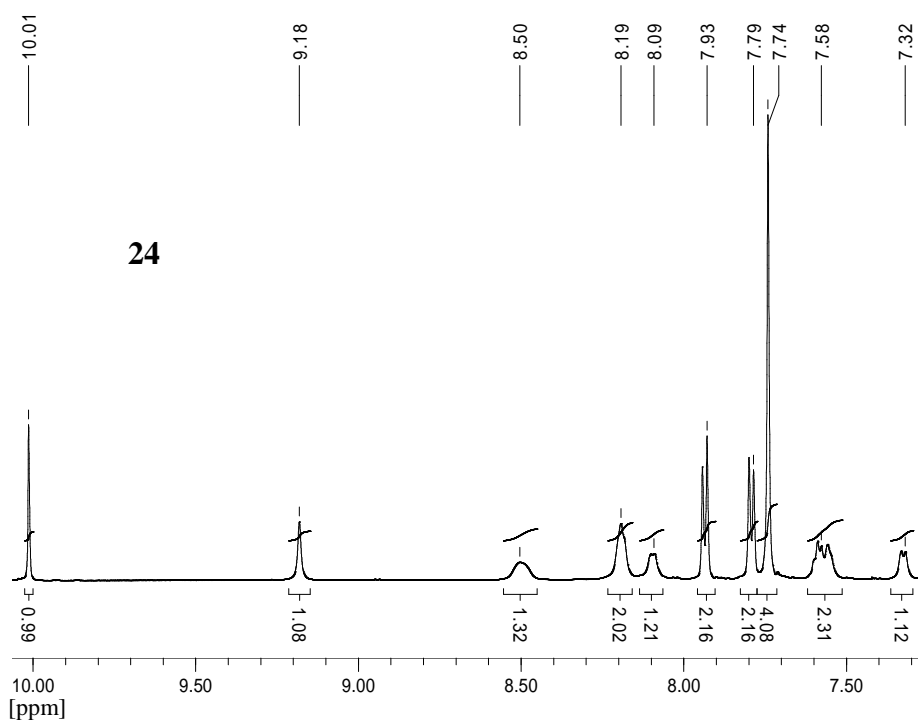


Abb. 19: Synthese von **23** (oben); Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **23** (mitte) und **24** (unten) in CD_2Cl_2 .

B1.3.2.2 Fluoreszenzmarkierung nucleophiler Substrate

Nach erfolgreicher Darstellung der Aldehyde **21** bzw. **24** werden diese im Folgenden mit diversen primären Aminen umgesetzt, um ihre Eignung als Fluoreszenzmarker zu studieren. Freie Aminogruppen sind ein sehr häufiges Strukturelement in biologisch aktiven Substanzen. Proteine, Enzyme oder die Purin- bzw. Pyrimidinbasen der menschlichen DNA sollen hier nur stellvertretend für eine Vielzahl weiterer biologisch aktiver Substanzen genannt werden. Daher ist es leicht nachzuvollziehen, dass eine durch erfolgreiche Markierung mit Fluorophoren ermöglichte Visualisierung der genannten Substanzen großes Potential für biochemische bzw. medizinische Anwendung besitzt. Die in dieser Arbeit neu synthetisierten Aldehyde reagieren mit primären Aminen in einer Kondensationsreaktion zu den entsprechenden Iminen. Derartige Reaktionen wurden erstmals Mitte des 19. Jahrhunderts von *H. Schiff* beobachtet, weshalb die Bezeichnung als Schiff'sche Basen bis heute in der Literatur zu finden ist.^[52] Abbildung 20 zeigt den Mechanismus der Iminbildung.

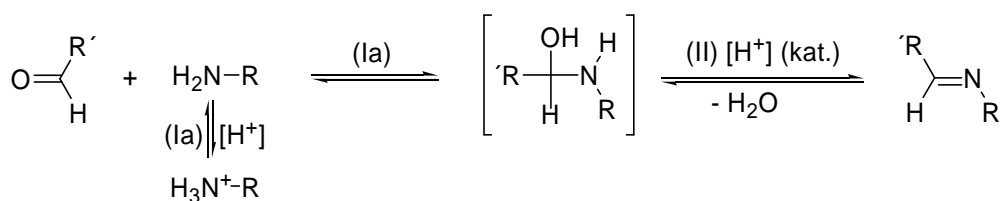


Abb. 20: Mechanismus der Iminbildung.^[53]

Das Amin greift dabei mit seinem ungebundenen Elektronenpaar nucleophil am elektrophilen Carbonylkohlenstoff an, bildet das instabile Halbaminal (Ia) und reagiert unter Freisetzung eines Äquivalents Wasser zum Imin (II). Da sämtliche Reaktionsschritte reversible Gleichgewichtsreaktionen sind, ist es zur Verlagerung des Gleichgewichts auf die Seite des Imins nötig, dass im letzten Schritt (II) freier werdendes Wasser aus der Reaktion zu entfernen. Des Weiteren wird die Wasserabspaltung des Halbaminals von Protonen katalysiert, weshalb es in manchen Fällen von Vorteil ist, Iminbildungen säurekatalysiert durchzuführen. Das Maximum der Bildungsgeschwindigkeitskonstante des Imins liegt bei einem pH -Wert von ungefähr fünf. Unter noch acideren Bedingungen wird das primäre Amin zunehmend zum Ammoniumkation protoniert und verliert damit seinen nucleophilen Charakter.^[53]

Die Markierung aromatischer Aminen soll mit Hilfe der Reaktion von **21** bzw. **24** mit Anilin getestet werden. Mechanistisch analoge Reaktionen^[27,54] werden ohne Säurekatalyse beschrieben, weshalb auch hier auf die Zugabe von Säure verzichtet wird. Man lässt eine Lösung des entsprechenden Aldehyds in einem Überschuss an Anilin reagieren, wobei Letzteres sowohl als Lösemittel als auch als Edukt dient (siehe Abbildung 21). Nach Aufarbeitung werden die Imine **25** bzw. **26** als oranger Feststoff gewonnen. Eine säulenchromatographische Aufreinigung gelingt aufgrund der literaturbekannten Hydrolyseempfindlichkeit des gebildeten Imines nicht.^[27] Daher bezieht sich die analytische Charakterisierung auf die erhaltenen Rohprodukte. Die Bildung der Imine **25** bzw. **26** kann massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Weder das ^1H - noch das ^{13}C -NMR-Spektren weisen Signale des Aldehyds auf. Die ^1H -NMR-Spektren enthalten im Bereich von ca. 7.2 - 7.5 ppm die in Form zweier Multipletts auftretenden Protonen des Anilins. Außerdem tritt bei 8.61 bzw. 8.47 ppm ein Singulett auf, welches dem Proton des jeweiligen Imins zuzuordnen ist.

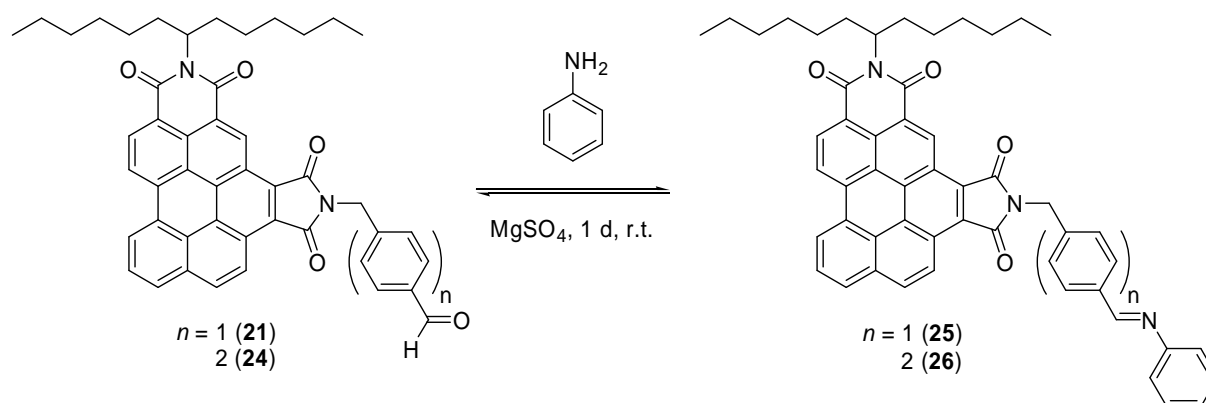


Abb. 21: Synthese der Imine **25** bzw. **26**.

In den ^{13}C -NMR-Spektren tritt ein für Iminkohlenstoffe charakteristisches Signal bei 159.6 bzw. 159.9 ppm auf. Die Maxima der UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren entsprechen den Werten der Aldehyde **21** bzw. **24**. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 28 bzw 26 %. Diese durch die Derivatisierung kaum veränderte Intensität Fluoreszenz zeigt, dass die Aldehyde sehr gut zur Fluoreszenzmarkierung primärer Amine geeignet sind.

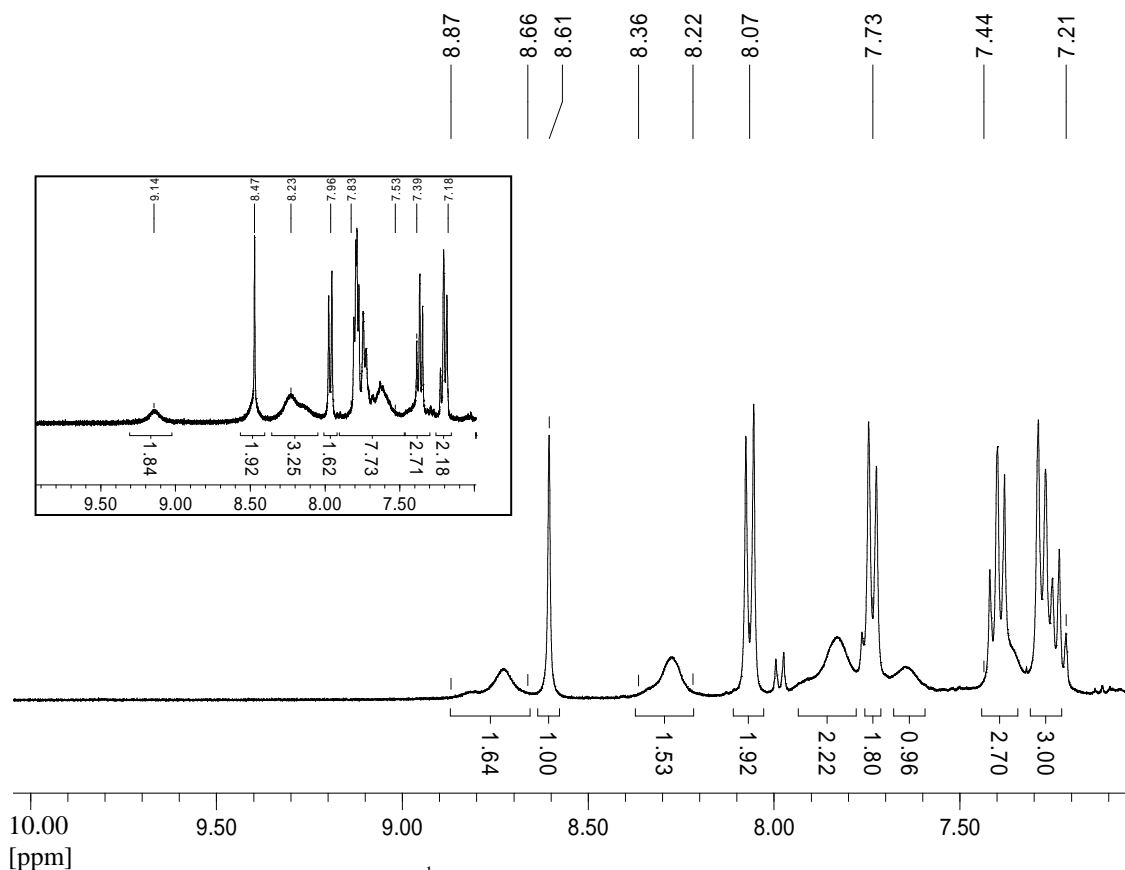
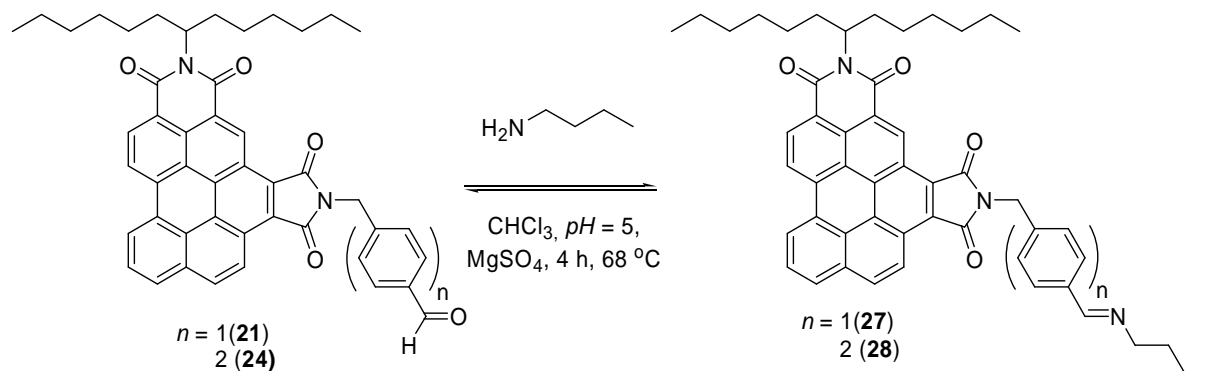
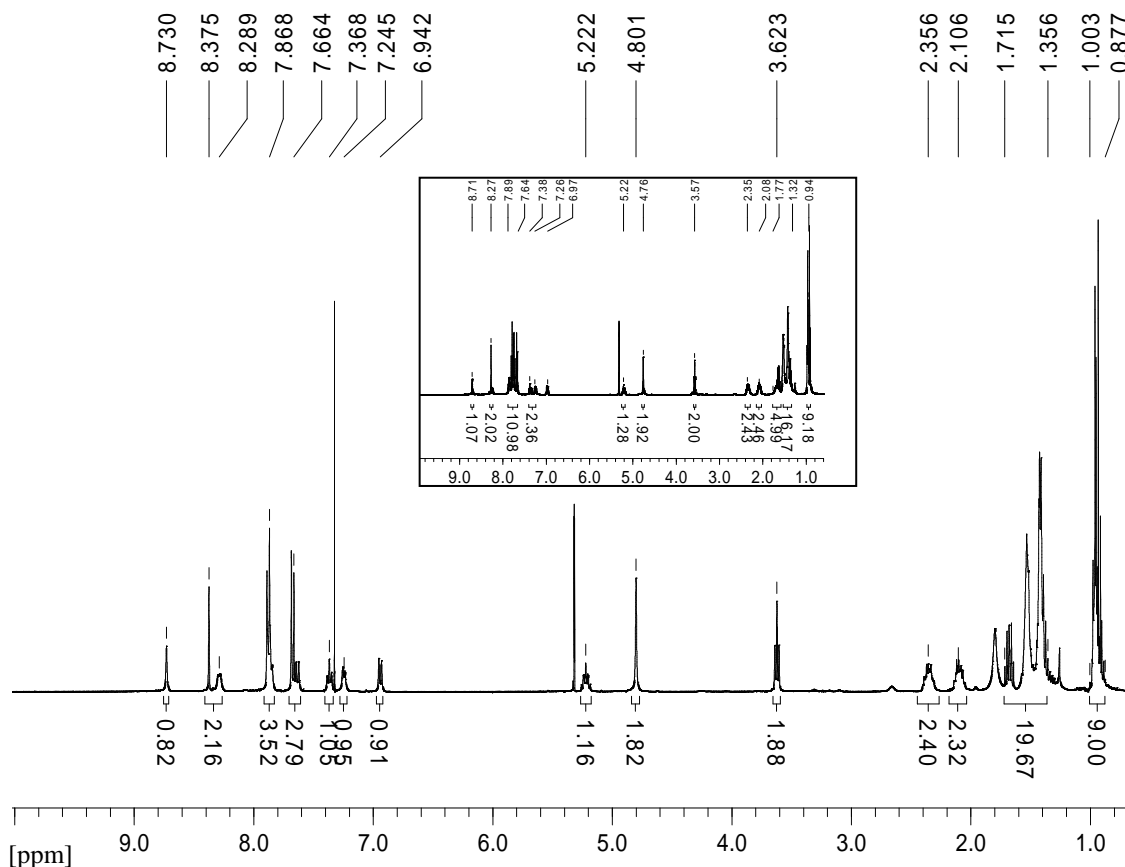


Abb. 22: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von **25** und **26** (kleine Grafik) in CD_2Cl_2 .

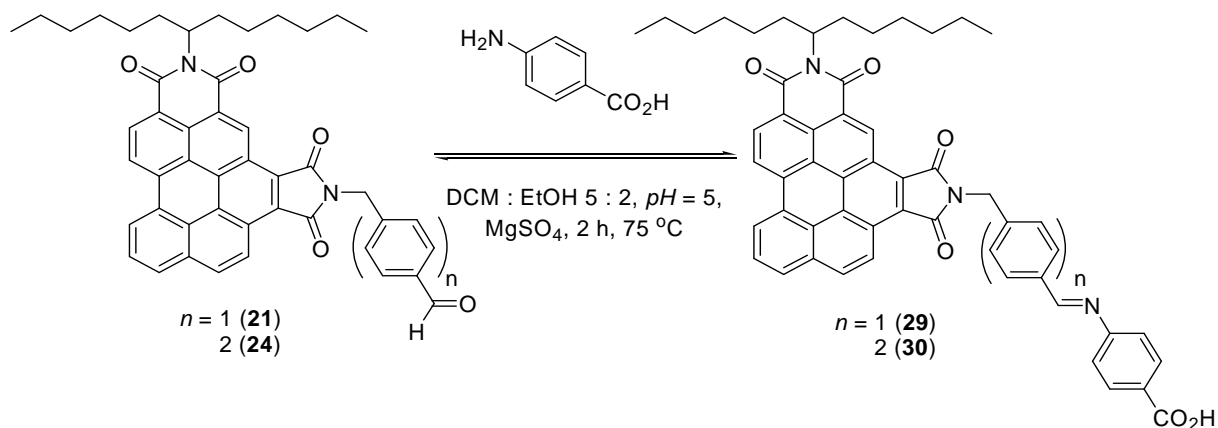
Mit der Synthese von **27** bzw. **28** wird die Fluoreszenzmarkierung aliphatischer Amine durch die Aldehyde **21** bzw. **24** untersucht. Dazu wird eine mit Eisessig auf einen pH -Wert von fünf angesäuerte Lösung von **21** bzw. **24** in Chloroform unter Schutzgasatmosphäre mit einem Überschuss *n*-Butylamin versetzt und Magnesiumsulfat als Trockenmittel zugegeben (siehe Abbildung 23). Das zusätzliche Ansäuern des Reaktionsansatzes dient der säurekatalysierten Iminbildung durch Wasserabspaltung des Halbaminals. Der Zusatz des Trockenmittels verschiebt dabei zusätzlich das Gleichgewicht auf die Seite des Produkts, da das freiwerdende Wasser der Reaktion entzogen wird.

Abb. 23: Synthese der Imine **27** bzw. **28**.

Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man die Imine **27** bzw. **28** als orange Feststoffe. Aufgrund der bereits erwähnten Hydrolyseempfindlichkeit der gebildeten Imine werden auch diese Verbindungen nicht säulenchromatographisch aufgereinigt. Die Bildung der Imine **27** bzw. **28** kann massenspektroskopisch belegt werden. Für den vollständigen Umsatz der Aldehyde spricht, dass in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keinerlei Signale vorhanden sind, die den entsprechenden Aldehyden zugeordnet werden können. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den bereits zuvor zugeordneten Benzoperylensignalen ein Singulett bei 8.38 bzw. 8.27 ppm sichtbar, welches dem Proton der Iminfunktion entspricht. Die zur Iminfunktion benachbarten Methylengruppen spalten in einem Triplett bei 3.62 bzw. 3.57 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.4 bzw. 7.3 Hz auf. Die restlichen Methylengruppen des Butylrestes erscheinen als Multipllett im Bereich von ca. 1.3 – 1.8 ppm. Die Methylgruppe des *n*-Butylamins ist zusammen mit den Methylgruppen des *sec*-Alkylrestes als Multipllett im Bereich von ca. 0.8 – 1.0 ppm zu beobachten (siehe Abbildung 24). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Iminkohlenstoffe bei 159.8 ppm. Die Maxima in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren entsprechen ebenso wie die Fluoreszenzquantenausbeute von 27 bzw. 26 % den Werten der Aldehyde **21** bzw. **24**.

Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum von **27** und **28** (kleine Grafik) in CD_2Cl_2 .

Anhand der Synthese der Imine **29** bzw. **30** soll die Fluoreszenzmarkierung von Aminosäuren gezeigt werden. Dazu setzt man *p*-Aminobenzoesäure (PABA) mit den Aldehyden **21** bzw. **24** in einem mit Eisessig auf einen *pH*-Wert von fünf angesäuertes Lösemittelgemisch aus Dichlormethan und Ethanol (5:2) um (siehe Abbildung 25).

Abb. 25: Synthese der Imine **29** bzw. **30**.

Das verwendete Lösemittelgemisch dient der besseren Löslichkeit von PABA, welches als Anilinderivat aufgefasst werden kann, aber aufgrund der elektronenziehenden Carboxylgruppe bzw. der zwitterionischen Struktur eine geringere Nucleophilie aufweist. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man die Imine **29** bzw. **30** als orange Feststoffe. Aus den bekannten Gründen bezieht sich die Analytik auf die erhaltenen Rohprodukte. Sowohl in den nieder- als auch hochaufgelösten Massenspektren lässt sich die Bildung der Imine **29** bzw. **30** nachweisen. Die ^1H -NMR - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen charakteristische Iminsignale. Es finden sich jedoch auch noch Signale der nicht umgesetzten Aldehyde **21** bzw. **24** wieder. So sind im ^1H -NMR-Spektrum neben dem als Singulett erscheinenden Imin-Proton bei 8.52 bzw. 8.47 ppm auch das aldehydische Proton bei 10.02 bzw. 9.97 ppm zu sehen. Ein Intensitätsvergleich der beiden Signale ergibt einen etwa äquivalenten Anteil von Imin und Aldehyd (siehe Abbildung 26).

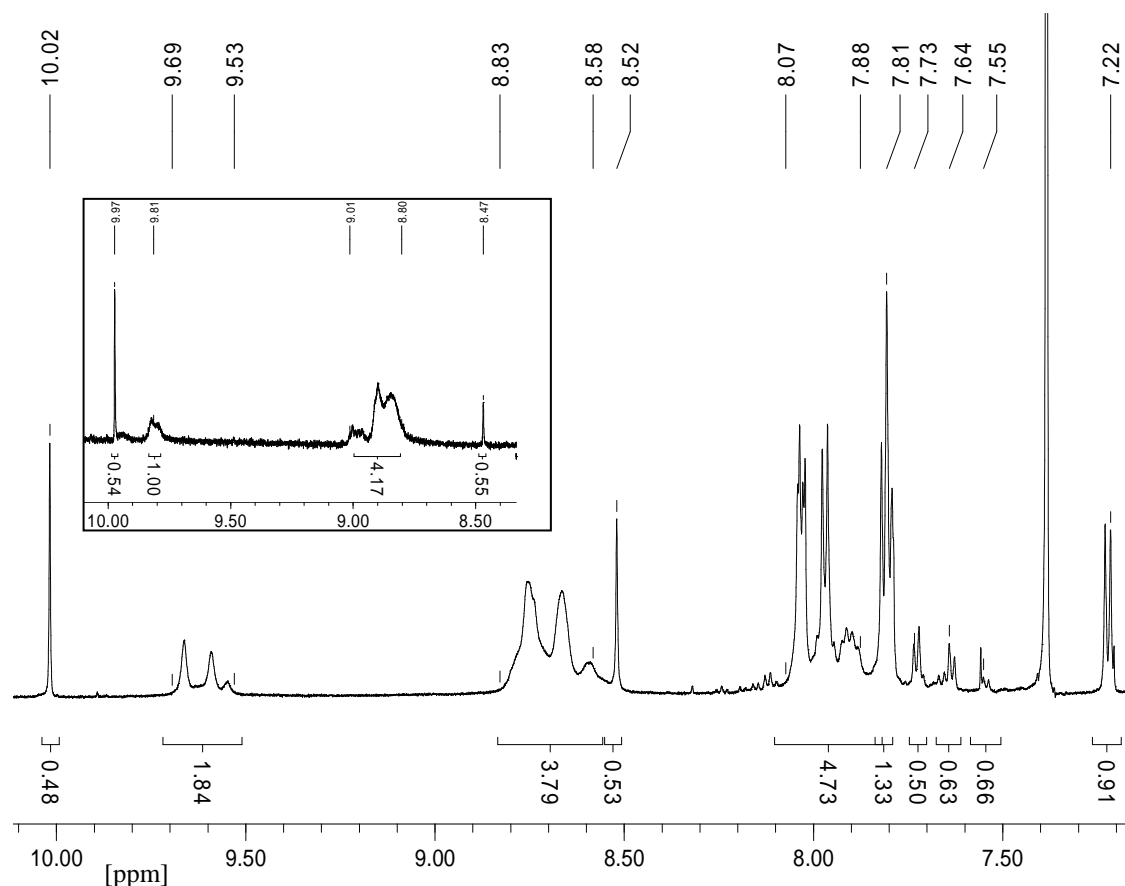


Abb. 26: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von **29** und **30** (kleine Grafik) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (10:1).

Dies bestätigt sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum des Imins **29**. Dieses enthält neben dem Kohlenstoff des Imins bei 159.3 ppm auch das Signal des aldehydischen Kohlenstoffs bei 191.7 ppm. Aufgrund der sehr geringen Intensität der aromatischen Signale liefert das ^{13}C -

NMR-Spektrum des Imins **30** keine relevanten Aussagen über die Bildung des Imins. Die Absorptions- sowie die Fluoreszenzspektren entsprechen denen der vorhergehenden Imine. Die Fluoreszenzquantenausbeute betragen 26 bzw. 23 %.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen dennoch eindrucksvoll, dass sich die Aldehyde **13** und **15** hervorragend zur Fluoreszenzmarkierung diverser nucleophiler Substrate eignen. Darüber hinaus lassen sich keine signifikanten Löslichkeitsunterschiede zu den entsprechend funktionalisierten Benzoperylentrismiden^[28] feststellen.

B1.3.2.2 Benzo[ghi]perylenebisimide mit Aminfunktionalität

Um den Einfluss einer peripheren Aminfunktion auf den Chromophor zu untersuchen wird eine Reihe entsprechender Referenzsubstanzen synthetisiert. Darüber hinaus stellen die im Folgenden beschriebenen aminfunktionalisierten, angularen Benzoperylenbisimide geeignete Ausgangsverbindungen, sowohl zur Fluoreszenzmarkierung elektrophiler Substanzen als auch zur Synthese bichromophorer Systeme dar.³ Zunächst soll das NH-Imid **31** hergestellt werden. Die Synthese verläuft analog zu einer von *Langhals* beschriebene Synthese für das entsprechende Benzo[ghi]perylentrisimid.^[55] Amidosulfonsäure wird unter einer Argonatmosphäre in geschmolzenem Imidazol in **12** einkondensiert. Nach säulenchromatographischer

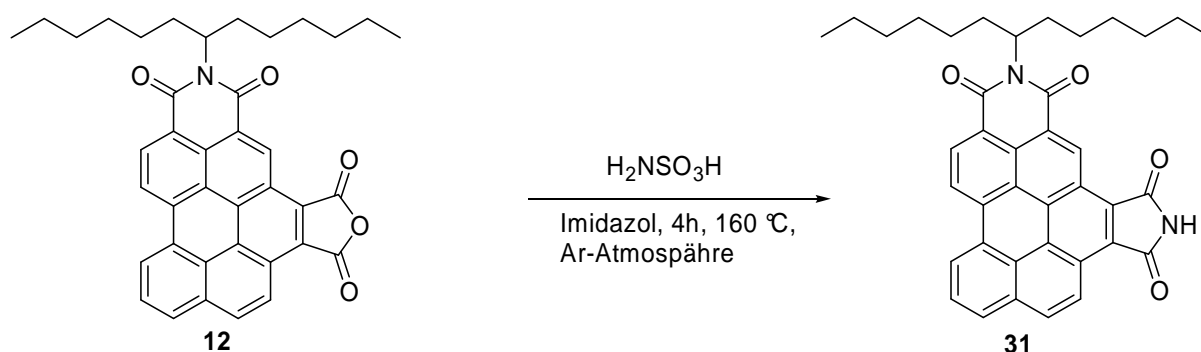


Abb. 27: Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4,6,7-tetracarbonsäure-3,4,6,7-dicarboximid (**31**).

Aufarbeitung erhält man das Imid **31** elementaranalysenrein als gelben Feststoff. Im Massenspektrum ist der Molekülpeak bei $m/z = 597$ zu sehen und das durch Abspaltung des sekundären Alkylrestes entstandene Fragment bei $m/z = 415$. Das IR-Spektrum zeigt die (N-H)-Valenzschwingung des sekundären Amins als breite Bande bei 3210 cm^{-1} . Die Maxima im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sind mit denen des Anhydrids **12** identisch. Ein Vergleich mit den Spektren von **12** zeigt, dass die Substitution des Sauerstoffs gegen ein NH-Äquivalent keinen Einfluss auf das Absorptions- und Emissionsspektrum hat. Jedoch ist die Fluoreszenzquantenausbeute mit 38 % niedriger als die des Anhydrids **12** aber etwas höher als die bisher entwickelten Benzoperylenbisimide. Um den Einfluss primärer Aminfunktionen auf die spektroskopischen Eigenschaften zu untersuchen, sollen nun unterschiedliche Diamine mit dem Anhydrid **12** umgesetzt werden. Dabei sollen Diamine mit den verschiedensten sterischen und elektronischen Ansprüchen eingesetzt werden. Abbildung 28 zeigt das Syntheschema der hergestellten Benzoperylenbisimide sowie eine Übersicht der

³ Zur Darstellung angularer Benzoperylenbisimid-Bichromophore siehe B.5.

eingesetzten Diamine, der entsprechenden aminfunktionalisierten Benzoperylenbisimide und deren Fluoreszenzquantenausbeute:

Diamin	Benzoperylenbisimid	Fluoreszenzquantenausbeute [%] ⁴
1,2-Ethylendiamin	32	22
1,4-Phenylendiamin	33	<1
Hydrazin-Monohydrat	34	1
2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamin	35	10
<i>trans</i> -1,4-Diaminocyclohexan	36	20
1,5-Diaminonaphthalin	37	1

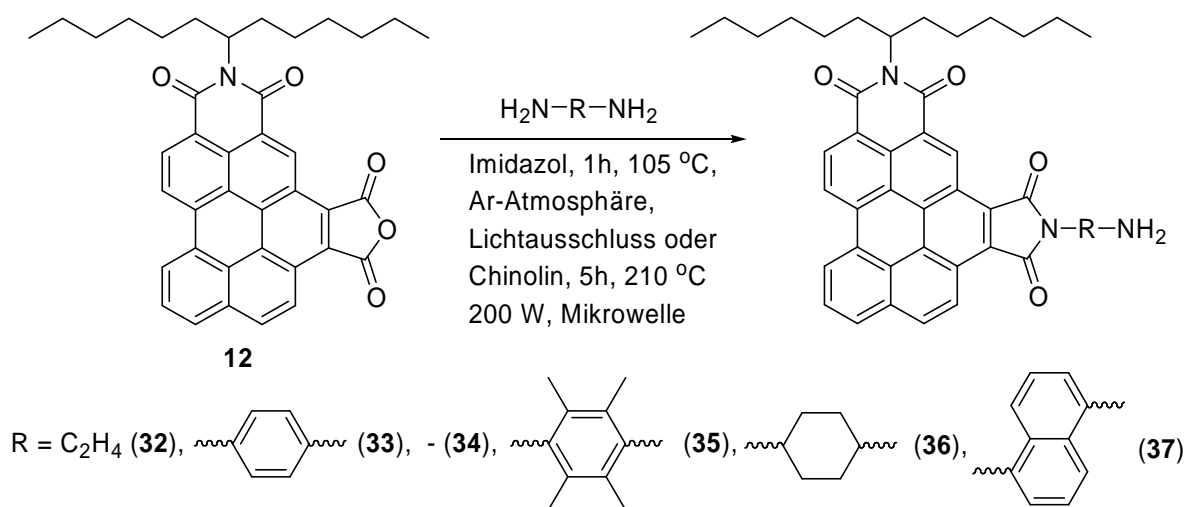


Abb. 28: Übersicht der eingesetzten Diamine sowie Verbindungsnummern und Fluoreszenzquantenausbeute der entsprechenden Benzoperylenbisimide (oben); Synthese der aminfunktionalisierten Benzoperylenbisimide **32** - **37** (unten).

Die Darstellung der Verbindungen **32** sowie **34** - **37** erfolgt unter Lichtausschluss in geschmolzenen Imidazol. Bei der Umsetzung mit 1,4-Phenylendiamin führt nur die Verwendung von Chinolin in Kombination mit Mikrowellenbestrahlung zu präparativen Ausbeuten von **33**. Die Amine **32** - **37** können so nach entsprechender Aufarbeitung

⁴ Referenz = *N,N'*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (**1**)

elementaranalytisch und in guten Ausbeuten erhalten werden. Das Naphthylaminderivat **37** erhält man analog **17** als Racemat zweier schwer zu trennenden Atropisomere (vgl. *Bl.3.1*). Die Absorptionsbanden der (N-H)-Valenzschwingung sämtlicher Amine sind im IR-Spektrum im Bereich von ca. 3200 - 3500 cm^{-1} zu finden. Im Falle der Kondensation von 1,2-Ethylendiamin ist die Bildung des freien Amins **32** durchaus überraschend, da für die analoge Umsetzung mit Perylenmonoimidmonoanhydriden lediglich entsprechende cyclische Amidin **38** isoliert werden kann. Dieses entsteht aufgrund der relativ hohen Beweglichkeit des Ethylaminrestes durch Reaktion der Aminogruppe mit einer der beiden Carbonylgruppen des Carbonsäureimids.^[56] Für die Bildung einer analogen Verbindung **39** lassen sich in der Analytik keinerlei Indizien finden (siehe Abbildung 29).

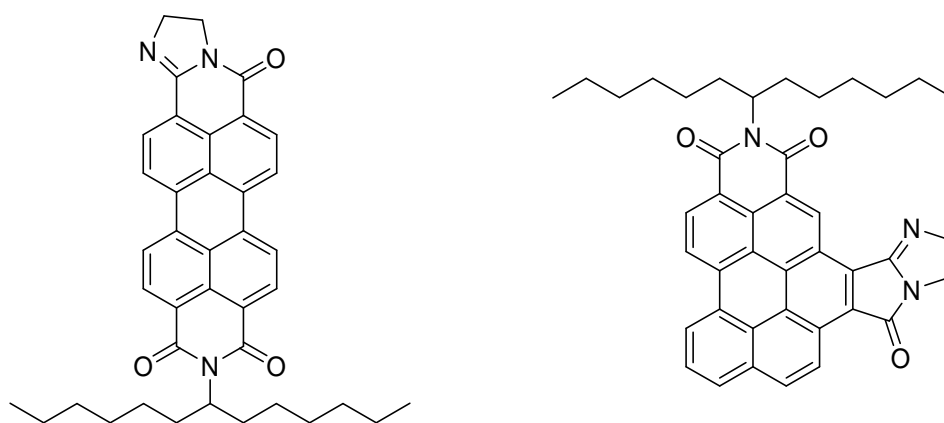


Abb. 29: Struktur des literaturbekannten Perylenamidinimids **38** (links) sowie des nicht gebildeten Benzoperylenamidinimids **39** (rechts).

Lediglich im Massenspektrum ist neben einem intensiven Peak des Amins **32** auch ein schwacher Peak der Masse des Amidins **39** zu sehen, wobei sich nicht ausschließen lässt, dass sich dieses erst im Spektrometer gebildet hat. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint nur ein Satz von Methylen-Protonen der Ethylgruppe, was impliziert, dass nur eins der zwei möglichen Produkte entstanden ist. Eine korrekte Elementaranalyse von **32** spricht ebenfalls für die ausschließliche Bildung des primären Amins **32**. Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Amine **32** - **37** entsprechen dem des Anhydrids **12**. Auch in den Fluoreszenzspektren ergeben sich bei den Maxima keine Veränderungen gegenüber **12**. Signifikante Unterschiede sind jedoch beim Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten ersichtlich. Während die aliphatischen Aminoderivate **32** und **36** mit Quantenausbeuten von ca. 20% nur leicht unterhalb der bisher funktionalisierten Benzoperylenbisimide liegen, liefert das aromatische Aminoderivat **35** nur eine Quantenausbeute von 10%. Die weiteren aromatischen Amine **33** und **37** sowie das Amin **34** fluoreszieren praktisch gar nicht ($\Phi \leq 1\%$). Eine derartige Fluoreszenzlöschung wird auch

bei Perylenbisimiden und Benzoperylentrismiden beobachtet.^[33,36] Dabei kommt es zu einer Fluoreszenzdesaktivierung durch einen SET-Mechanismus (*Single Electron Transfer*). Das nichtbindende Elektronenpaar der Aminfunktion bzw. der aminosubstituierten Aromaten liegt in der Energielücke der Grenzorbitale des Chromophors (siehe Abbildung 30). Findet nun eine elektronische Anregung aus dem Benzoperylen-HOMO statt, kann ein nichtbindendes Elektron des Amins in das neugebildete SOMO übertragen werden. Damit ist dieses Orbital gefüllt und es kann nach dem *Pauli-Prinzip* keine weiteren Elektronen mehr aufnehmen. Eine Fluoreszenz ist somit unmöglich geworden.

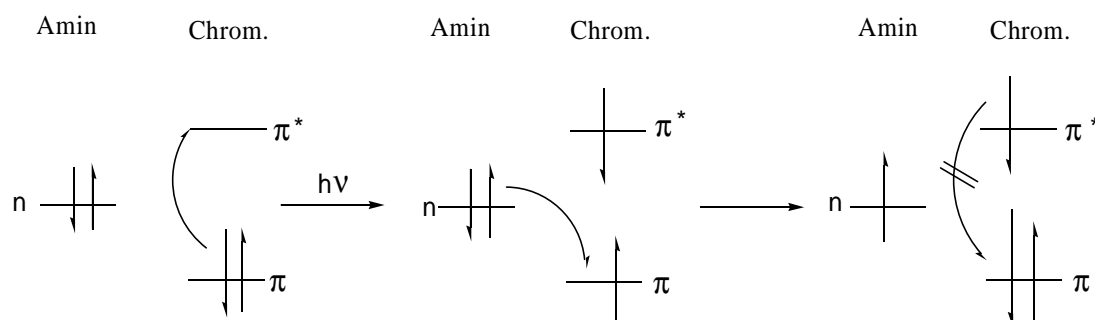


Abb. 30: SET-Mechanismus zur Fluoreszenzdesaktivierung.^[33]

Offensichtlich findet auch im Falle der aminfunktionalisierten Benzoperylenbisimide eine Fluoreszenzdeaktivierung via SET-Mechanismus statt. Dabei unterstützen die ausgedehnten aromatischen Systeme der Amine **33**, **34** und **37** die elektronischen Wechselwirkungen mit dem Grundchromophor. Die im Vergleich zu den beschriebenen aromatischen Aminen signifikant erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute von **35** ($\Phi = 10\%$) lässt sich auf sterische Wechselwirkungen zurückführen. Durch die im Vergleich zu **33** zusätzlich vorhandenen Methylgruppen stehen die aromatischen Systeme von Grundchromophor und Spacer orthogonal zueinander. Die Methylgruppen drehen durch sterische Wechselwirkungen die Aminogruppe aus der Aromatenebene und schwächen die elektronischen Wechselwirkungen zwischen dem ungepaarten Elektronenpaar des Amins und dem verknüpften Phenylrings ab. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die annähernd komplette Fluoreszenzlöschung des sterisch noch anspruchsvolleren aber wahrscheinlich auch elektronenreicheren Amins **37**. Dagegen sind die Amine **32** und **36** aliphatisch mit dem Imidstickstoff verbunden und das nichtbindende Elektronenpaar des Amins somit stärker vom restlichen Chromophor entkoppelt. Als Konsequenz bleibt das Energieniveau des nichtbindenden Elektronenpaares des Amins unterhalb des HOMOs des Benzoperylens, so dass ein SET in dieses nicht möglich ist.

B1.3.2.3 Weitere funktionalisierte Benzo[ghi]perylenebisimide

Neben der bereits beschriebenen Funktionalierung mit Aldehyden und Aminen bietet Anhydrid-Gruppe von **12** vielfältige weitere Möglichkeiten, primäre Amine ganz unterschiedlicher Funktionalität einzuführen und damit physikalische Eigenschaften der Substanzen gezielt zu modifizieren. So lassen sich beispielsweise durch Umsatz von Aminoalkoholen wie 2-Aminoethanol oder (4-Aminomethylphenyl)-methanol die alkoholfunktionalisierten Benzoperylenbisimide **40** und **22** gewinnen (siehe Abbildung 31). Beide Alkohole können elementaranalysenrein und in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Im IR-Spektrum finden sich die (O-H)-Valenzschwingungen der Hydroxylgruppen bei 3457 bzw. 3515 cm^{-1} . Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **40** und **22** entsprechen denen von **12**. Mit Fluoreszenzquantenausbeute von 25 % bei **40** bzw. 35 % bei **22** liegen die beiden Alkohole im Bereich der bisher entwickelten Benzoperylenbisimide. Anwendungsmöglichkeiten für alkoholfunktionalisierte Farbstoffderivate sind die im Falle der Perylenbisimide literaturbekannte *Appel-Reaktion* zum entsprechenden Bromid. Diese können letztendlich in $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen zum entsprechenden Azid oder mit dem NH-Imid des Benzoperyentrisimid zu bichromophoren Systemen umgesetzt werden.^[38,57] Darüber hinaus findet der Alkohols **22** in dieser Arbeit Verwendung als alternative Ausgangssubstanz zur Gewinnung des Aldehyds **21**.⁵

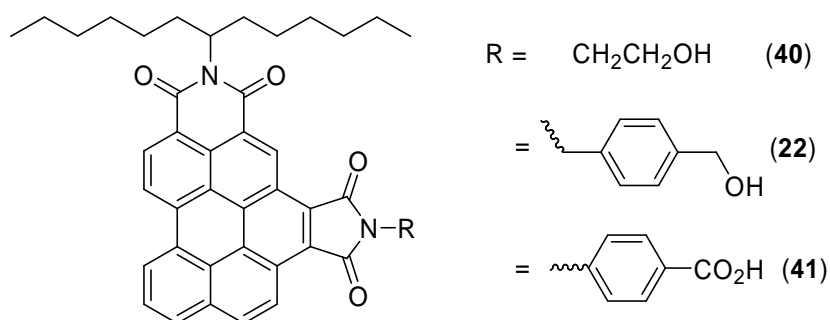


Abb. 31: Struktur der Alkohole **40** bzw. **22** sowie der Carbonsäure **41**.

⁵ Zur selektiven Oxidation des Alkohols **22** zum Aldehyd **21** siehe B1.3.2.1.1.

Durch Kondensation des Anhydrids **12** mit der Aminosäure 4-Aminobenzoesäure (PABA) erhält man das Carbonsäurederivat **41**. Die (O-H)-Valenzschwingung der Carboxylatgruppen ist im IR-Spektrum bei 3083 cm^{-1} zu sehen. Auch die Carbonsäure **41** gleicht in den Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren den bisherigen Benzoperylenbisimiden. Analoges gilt für die Fluoreszenzquantenausbeute, welche 35 % beträgt. Das Carboxylatanion von **41** ist ein Amphiphil und eröffnet damit die Möglichkeit Benzoperylentrismide in polaren Lösemitteln einzusetzen. Durch ihre Amphilie sollten derartig funktionalisierte Farbstoffe gut geeignet sein, um insbesondere an der Grenzschicht zwischen hydro- und lipophiler Phase tensidähnliche Wirkung zu entfalten. Dies ist beispielweise von großem Interesse für die Verwendung in farbstofffunktionalisierter Nanomicellen.^[58]

B1.4 Physikalische Untersuchungen angularer Benzo[ghi]perylenebisimide

B1.4.1 Übergangsdipolmomente angularer Benzoperylenbisimide

Die Orientierung der dipolaren Übergangsdipolmomente μ ist bei Farbstoffen von zentraler Bedeutung für das Verständnis der photophysikalischen Abläufe im Laufe der Lichtabsorption und Emission. So beeinflusst beispielsweise in bichromophoren Systemen die relative Orientierung der Dipolmomente der beteiligten Chromophore zueinander den *Resonanzenergietransfer*. Abbildung 32 zeigt schematisch die quantenchemisch berechneten Dipolmomente des angularen Benzoperylenbisimids **13**. Um eine einfachere Berechnung zu ermöglichen, wurden die sekundären Alkylreste durch Protonen ersetzt. Hieraus lässt sich entnehmen, dass in angularen Benzoperylenbisimiden drei verschiedene Dipolmomente $\mu_1 - \mu_3$ auftreten. Diese entsprechen den jeweiligen elektronischen Übergängen $S_1 \leftarrow S_0$, $S_2 \leftarrow S_0$ und $S_3 \leftarrow S_0$. Gemäß der *Kasha-Regel*^[59] relaxieren die in die höheren elektronischen Zustände S_2 und S_3 angeregten Photonen sehr schnell mittels *internal conversion* in den energetisch niedrigsten angeregten Zustand S_1 , so dass die Fluoreszenz unabhängig von der Anregungswellenlänge stets von S_1 in den elektronischen Grundzustand S_0 erfolgt. Folglich bestimmt das in Abbildung als μ_1 bezeichnete Übergangsdipolmoment den Ablauf von Emissions- und Energietransferprozessen. Im Vergleich zum Perylenmonoimid zeigt sich eine durch die verringerte Molekülsymmetrie verursachte Aufspaltung der Übergangsdipolmomente. Auch die strukturell ähnlichen Benzoperylentrismide weisen symmetriebedingt eine geringere Aufspaltung der Dipolmomente auf (siehe Abbildung 33).

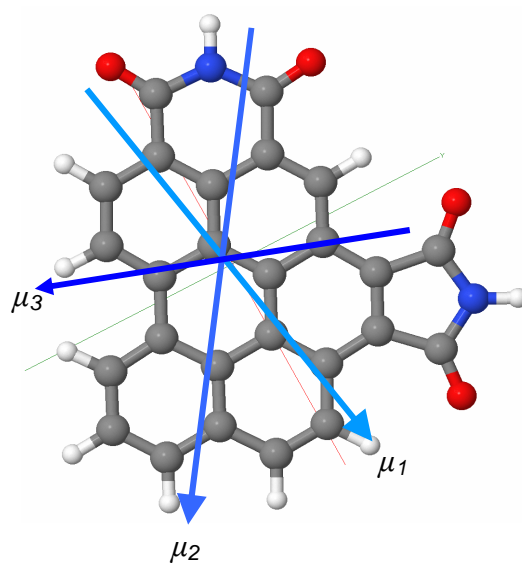


Abb. 32: Berechnete Orientierungen der dipolaren Übergangsmomente angularer Benzoperylenbisimide (B3-LYP / 6-311G).

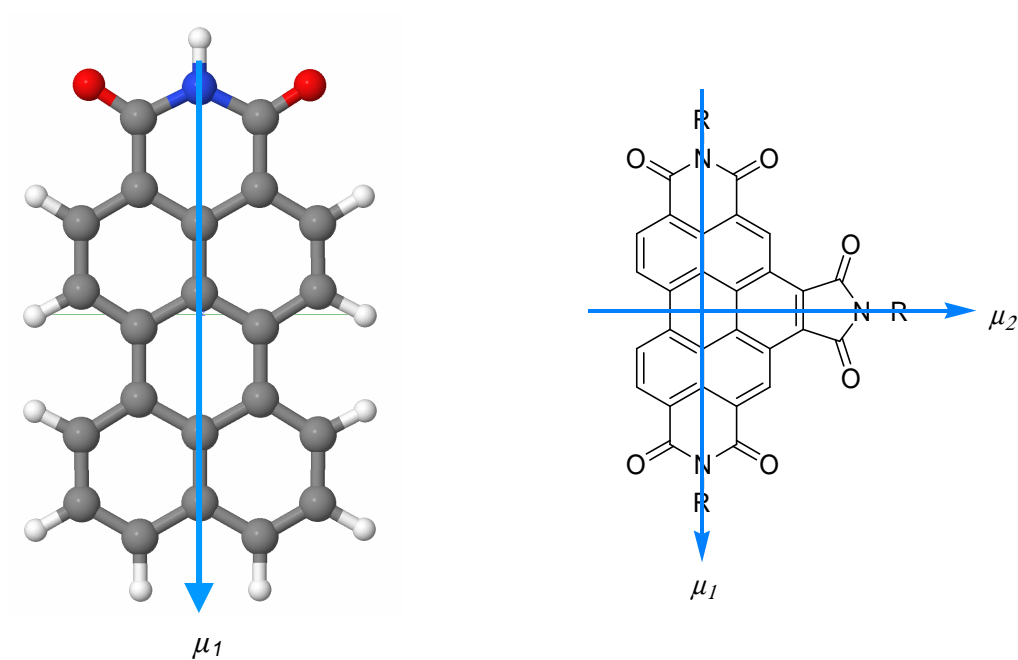


Abb. 33: Berechnete Orientierungen der dipolaren Übergangsmomente von Perylenmonoimiden (links) und Benzoperylentrisimiden (rechts) (B3-LYP / 6-311G).

B1.4.2 Phosphoreszenz angularer Benzoperylenbisimide

Man findet für das angular Benzoperyletetracarbonsäurebisimid **13** Fluoreszenz-quantenausbeuten von ca. 30 %. Trotz dieser im Vergleich zum Anhydrid niedrigeren Quantenausbeuten erzeugen Benzoperylenbisimide aber immer noch einen starken Fluoreszenzeindruck. Der primäre Grund für die verhältnismäßig niedrigen Fluoreszenz-quantenausbeuten ist ein *intersystem crossing* (ISC) in den Triplettzustand T_1 . Dieser Prozess verläuft mit einer Effizienz von ca. 70 % und induziert damit eine starke Triplettmission in Form von Phosphoreszenz. Die effiziente Bildung von Singulett-Sauerstoff lässt sich über dessen Lumineszenz nachweisen (siehe Abbildung 34). Es zeigt sich, dass Benzoperylenbisimide mit dem als ausgesprochen effizienten Sensibilisator bekannten Tetraphenylporphyrin (TPP) konkurrieren können.^[60] Die Lichtechtheit von **13** ist allerdings signifikant höher als die von Tetraphenylporphyrin. Diese Phosphoreszenzbeobachtung ist überraschend, weil es bisher nicht gelungen war in Perylenimid-Derivaten *intersystem crossing* in nennenswertem Maße nachzuweisen, weshalb bisher auch keine nennenswerte Phosphoreszenz gefunden wurde. Ungewöhnlich ist auch die Kombination von verhältnismäßig starker Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Diese Eigenschaften machen angular Benzoperylenbisimide als Triplettphotosensibilisatoren interessant. Vorteilhaft ist hierbei ist die ausgeprägte Fluoreszenz. Sie kann als einfacher Indikator für die Funktionstüchtigkeit des Sensibilisators eingesetzt werden. Bei Benzoperylentrismiden **5** wird ebenfalls ein *intersystem crossing* gefunden. Jedoch ist die Effizienz des Triplettübergangs mit 20 % erheblich kleiner als bei den in dieser Arbeit entwickelten Benzoperylenbisimiden (siehe Abbildung 35).

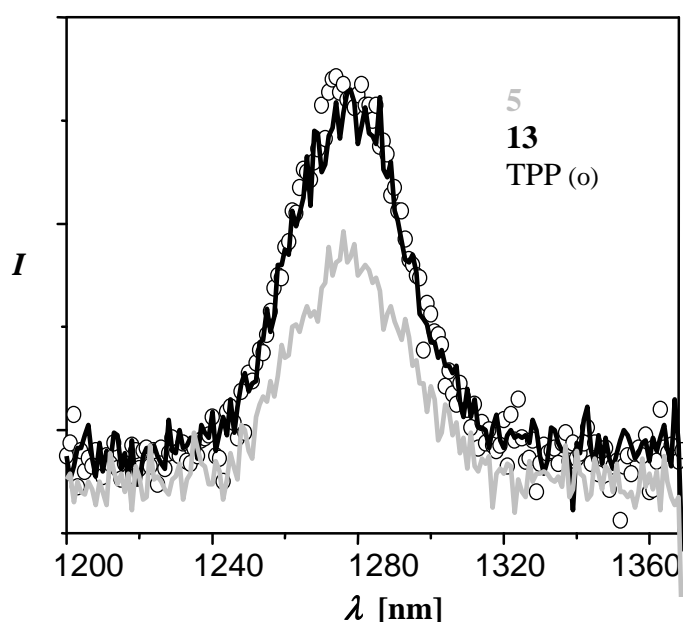


Abb. 34: Singulett-Sauerstoff-Phosphoreszenz in luftgesättigter Toluol-Lösung sensibilisiert durch **13** im Vergleich zu Benzoperylentrismiden **5** und dem etablierten Tetraphenylporphyrin (TPP).

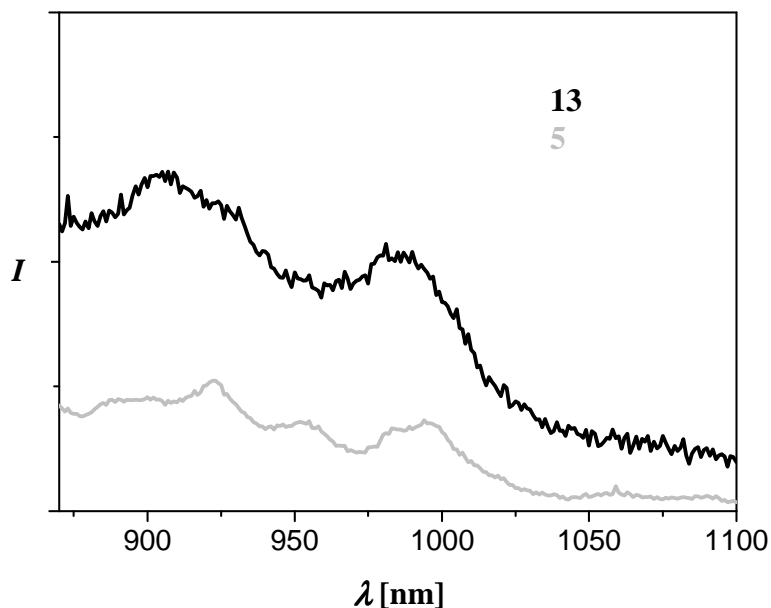


Abb. 35: Unkorrigierte Phosphoreszenz von **13** in festem Toluol bei 77 K im Vergleich zu Benzoperylentrisimiden **5**.

Triplettsensibilisatoren sind in der Technik und Forschung für eine Vielzahl von Anwendung von großer Bedeutung. Insbesondere sei an dieser Stelle die photochemische Gewinnung von Singulett-Sauerstoff aus dem gewöhnlichen, atmosphärischen Triplett-Sauerstoff erwähnt. Auch in chemischen Synthesen wird Singulett-Sauerstoff verwendet. Als reaktives, elektronenarmes En geht er effizient *Diels-Alder-Reaktionen* mit Dienen ein; hier ist die Synthese des pharmakologisch aktiven Askaridols ein prominentes Beispiel.^[61] Darüber hinaus ist der Singulett-Sauerstoff auch zu *en-Reaktionen* und zu [2+2]-Cycloadditionen befähigt.^[62] Singulett-Sauerstoff ist zudem eine „reaktive Sauerstoff-Spezies“ (ROS) und wird z. B. im medizinischen und sanitären Bereich zum Desinfizieren verwendet.^[63] Aus den erwähnten Anwendungen resultiert die intensive Suche nach Systemen mit effizienter Phosphoreszenz. Derzeit werden unter anderem Verbindungen wie halogensubstituierte Xanthenderivate wie Eosin Y oder Bengalrosa als Triplettsensibilisator eingesetzt.^[64] Diese sind allerdings nur mäßig photostabil. Bisher wird dies durch Verwendung größerer Mengen ausgeglichen. Neben ökonomischen Gesichtspunkten entstehen so zusätzlich in nennenswertem Maße Zersetzungsprodukte durch photoinduzierten Bildung von Mineralsäuren, die bei vielen sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten zu weiteren Reaktionen führen kann. Als Alternative setzt man Porphyrine ein, die wegen mangelnder Lichtechtheit ebenfalls keine idealen Sensibilisatoren sind. Angulare Benzoperylenbisimide dagegen sind halogenfrei und sollten aufgrund weiterer Eigenschaften wie hoher Lichtechtheit (Photostabilität) hervorragend als

chemisch robuste Photosensibilisatoren geeignet sein. Zusätzlich liegen die Redoxpotentiale des verhältnismäßig elektronenarmen Bisimids **13** so günstig, dass eine Sensibilisierung nicht über zwischengeschaltete Elektronenübertragungsreaktionen erfolgt, sondern als direkte Energieübertragungsreaktion.^[44] Dies ist für synthetische Anwendungen von besonderer Bedeutung, da man Singulett-Sauerstoff als reines Reagenz erhält und somit Nebenreaktionen z.B. durch das Involvieren freier Radikale in den Hintergrund treten.

B1.4.3 Spektroskopische Untersuchungen angularer Benzoperylenbisimide in einer Polymermatrix

Zur vollständigen Untersuchung der Absorptions- und Emissionseigenschaften der angularen Benzoperylenbisimide wird das Bisimid **13** in einen polymerbasierten Lumineszenzsolarkollektor eingebracht.^[65] Dazu löst man kleine Mengen von **13** in frisch destilliertem Methylmethacrylat, versetzt die Lösung mit dem Radikalstarter Azobisisobutyronitril (AIBN) und polymerisiert die Monomer-Farbstofflösung gemeinsam in 5 mm breiten Formen aus. Man erhält so eine homogen mit **13** dotierte Platte aus Polymethylmethacrylat (PMMA). Abbildung 36 zeigt das UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines homogen mit **13** dotierten PMMA-Lumineszenzsolarkollektors.

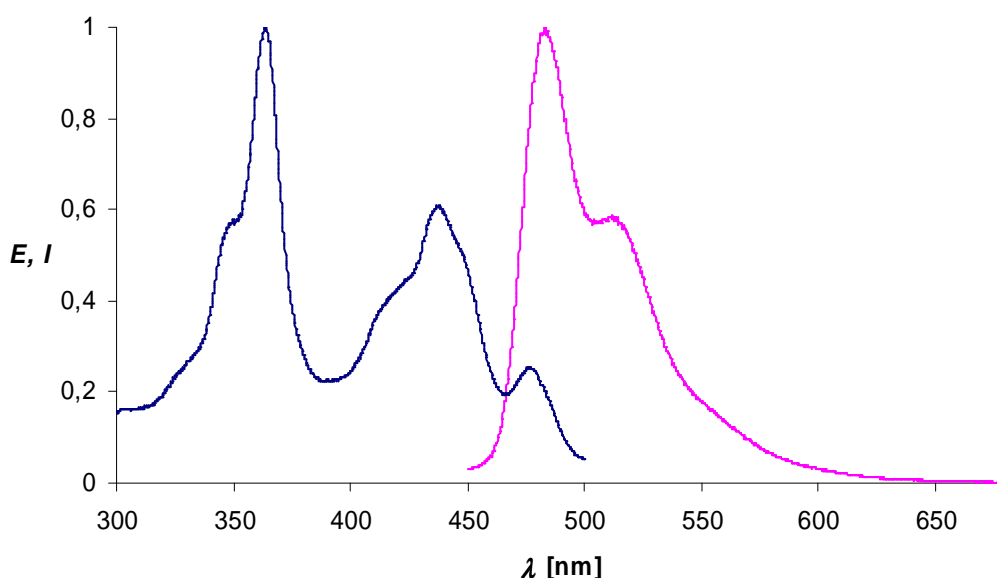


Abb. 36: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **13** in einem PMMA-Lumineszenzsolarkollektor.

Es zeigt sich, dass die Fluoreszenz auch in polymeren Medien stark ausgeprägt ist. Damit erfüllen die Benzoperylenbisimide eine wichtige Anforderung in Bezug auf technische Anwendungen zur effizienteren Nutzung in der Solarenergie.

B2 Angulare Benzoperylenbisimide mit cyclischer Amidin-Teilstruktur

Um ganz allgemein den Absorptions- und Emissionsbereich und damit den Farbeindruck von Chromophoren zu verschieben stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Eine hypsochrome Verschiebung durch Kernerweiterung des Perylengrundkörpers ist bereits unter A1.2 bzw. B1.2 eingehend beschrieben. Will man dagegen den Absorptions- und Emissionsbereich bathochrom verschieben, so ist dies unter anderem durch die Vergrößerung des aromatischen Systems erreichbar. Bezüglich der Perylenfarbstoffe konnte dies durch Bildung cyclischer Perylenamidine bereits gezeigt werden. Dabei lassen sich die Amidine **42** - **45** ausgehend von Perylendicarbonsäureanhydrid **4**, Perylentetracarbonsäurebis-anhydriden, Perylenmonoimidmonoanhydriden **2** oder Benzoperylenbisimidmonoanhydriden **7** durch Umsatz mit ausgewählten Diaminen darstellen^[12,16,66] (siehe Abbildung 37).

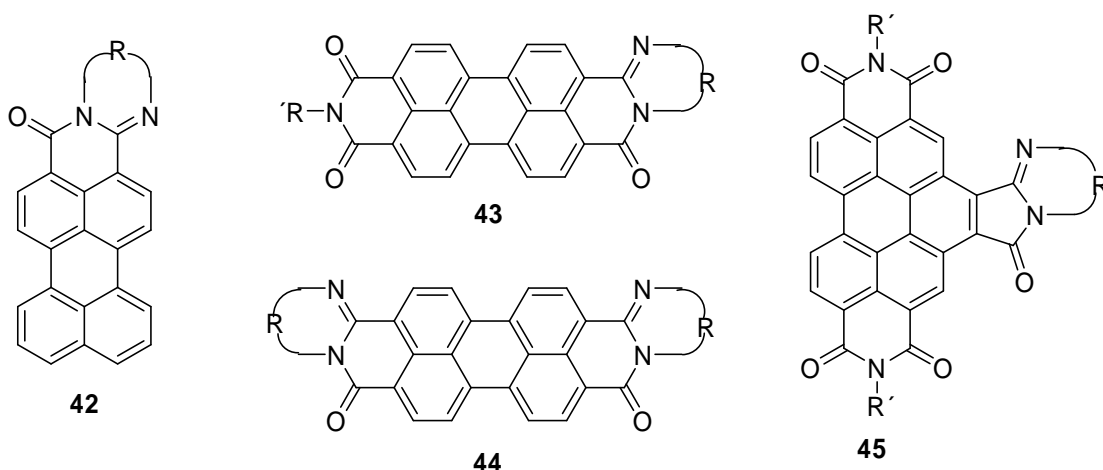


Abb. 37: Literaturbekannte Perylenamidine **42** - **45** (R = Aromat oder Aliphath, R' = 1-Hexylheptyl).

Unter den verwendeten Diaminen erzeugten aromatische Diamine eine signifikant ausgeprägtere Bathochromie als die eingesetzten aliphatischen Diamine. Besonders stark bathochrom absorbierend erscheinen die durch Umsatz von 1,8-Diaminonaphthalin synthetisierten Amidine.

B2.1 Entwicklung einer aromatischen Modellverbindung

Aufgrund vorstehend erläuterten Argumenten soll überprüft werden, ob und wie ausgeprägt eine bathochrome Verschiebung bei Umsatz von 1,8-Diaminonaphthalin mit dem Anhydrid **12** auftritt. Die Darstellung von **46** erfolgt analog zu einer von Kirner^[16] beschriebenen Synthese des entsprechenden Amidins **45**. Dazu wird 1,8-Diaminonaphthalin mit **12** in Diethylenglycolmonoethylether umgesetzt.

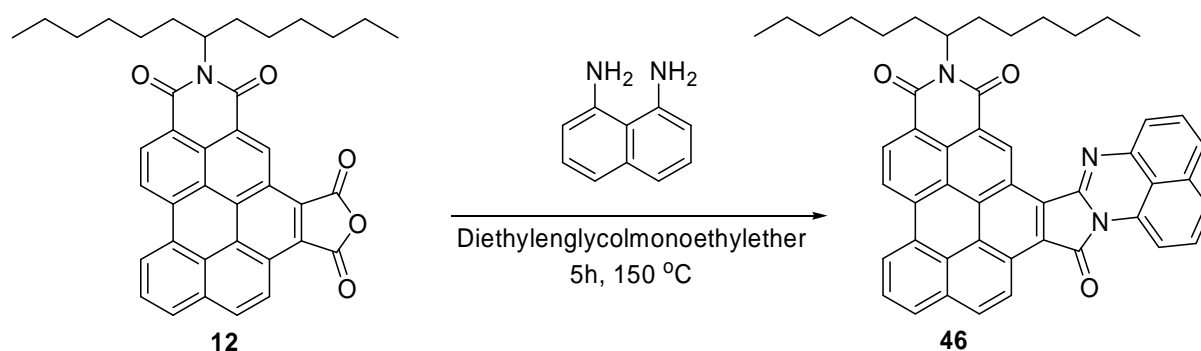


Abb. 38: Synthese des aromatischen Amidins **46**.

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung erhält man **46** als dunkelrotes Pulver. Das Massenspektrum der Verbindung zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 720$ und die Fragmente der einfachen *sec*-Alkyrestabspaltung bei $m/z = 538$. Anhand des Massenspektrums und des Fehlens einer Bande im für primäre Amine typischen Bereich des IR-Spektrum lässt sich die Bildung einer offenen Aminform ausschließen. Die Naphthalinsignale erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei 6.62 – 7.19 ppm und aromatischen Signale des Benzoperylens bei 7.45 – 8.94 ppm. Durch die zusätzlichen Elektronen des Naphthalins werden die elektronenziehenden Effekte der Carbonyl- und der Imingruppe abgeschwächt, so dass die Protonen des Perylenkörpers im Vergleich zu Anhydrid **12** deutlich hochfeldverschobener erscheinen. Im Laufe der Reaktion können sich theoretisch die zwei Regioisomere **46a** und **46b** bilden (siehe Abbildung 39).

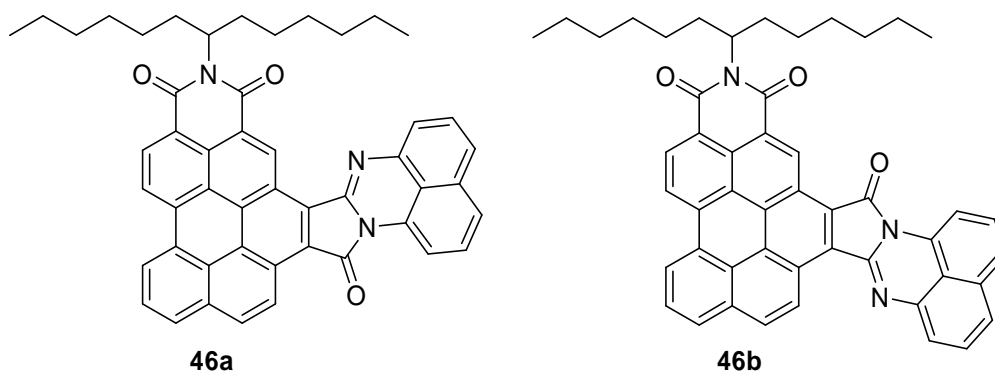


Abb. 39: Mögliche Regioisomere von **46**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist jedoch nur ein Signal eines Iminkohlenstoffs bei 146.5 ppm zu erkennen. Dies ist ein Indiz dafür, dass ausschließlich eines der beiden Isomere entstanden ist. Ein NOESY-NMR-Spektrum der Substanz zeigt eine Wechselwirkung eines aliphatischen Protons des *sec*-Alkylrestes bei 1.54 ppm mit einem aromatischen Protons des Naphthalins bei 7.03 ppm. Diese ist nur in Isomer **46a** möglich, da in **46b** der Abstand zwischen Naphthalin und Alkylkette zu groß wäre. Des Weiteren bewirkt die bekannte Rotationshemmung der Alkylkette um die C-N-Bindung^[67] im ^1H -NMR-Spektrum eine Verdoppelung des Triplett-Signalsatzes der Methylprotonen des sekundären Alkylrests. Auch diese Behinderung der Rotation ist nur im Fall von **46a** möglich. Alle genannten Indizien sprechen dafür, dass lediglich das Regioisomer **46a** entstanden ist, obwohl dies das sterisch anspruchsvollere der beiden Regioisomere darstellt. Folglich haben offensichtlich elektronische Einflüsse eine signifikant stärkere Auswirkung auf die Bildung des Isomers als sterische Effekte. Für eine Strukturaufklärung über eine Einkristallstrukturanalyse konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden. Die Maxima des Absorptionsspektrums liegen bei 357.2, 373.8, 447.2 und 501.2 nm mit bathochromen Ausläufern bis ca. 600 nm (siehe Abbildung 40). Diese enorme Bathochromie lässt sich durch das im Vergleich zu **12** erweiterte π -System erklären, wodurch bereits geringere Energie zur Anregung der Elektronen ausreichend ist. Das Fluoreszenzspektrum von **46** mit Maxima bei 556.3, 628.3 und 702.0 nm ist ebenfalls bathochrom verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 1 %, womit **46** äußerst schwach fluoresziert. Überraschenderweise lässt sich auch kein *intersystem crossing* nachweisen, so dass die Fluoreszenzdeaktivierung nicht mit der Dominanz von Phosphoreszenzereignissen erklärt werden kann. Die Bildung von fluoreszenzlöschenden *H*-Aggregaten kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die relativen Intensitäten der Banden in Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren ebenso konzentrationsunabhängig sind wie die Fluoreszenzquantenausbeuten. Letztlich bleibt lediglich die Erklärung der Fluoreszenzdeaktivierung durch einen intramolekularen SET-Mechanismus, obwohl der ϵ -Wert von **46** mit ca. 58000 verhältnismäßig hoch ist, so dass eine spontane Fluoreszenz eigentlich begünstigt sein sollte.

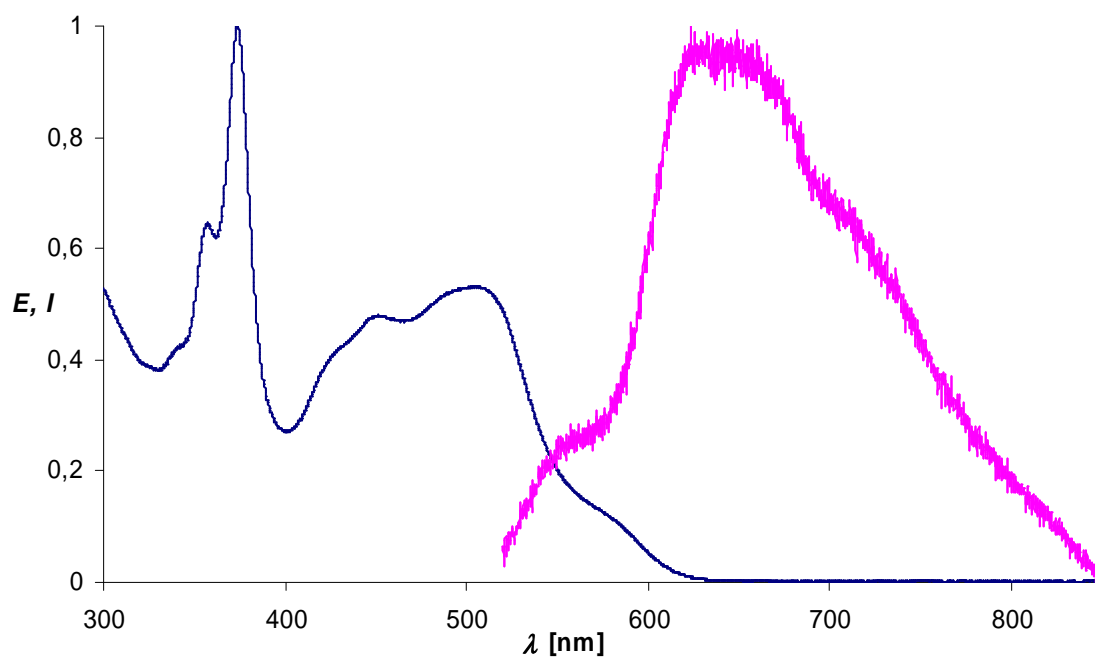


Abb. 40: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **46** (oben) sowie **46** in CHCl_3 gelöst unter UV-Licht (unten).

B2.2 Entwicklung einer aliphatischen Modellverbindung

Analog zu einer von *Langhals et al.*^[66] beschriebenen Synthese des Amidins **43** ausgehend von Perylenmonoimidmonoanhydrid **2** wird die Darstellung von **47** durchgeführt. 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin wird dabei mit dem Anhydrid **12** in geschmolzenem Imidazol umgesetzt.

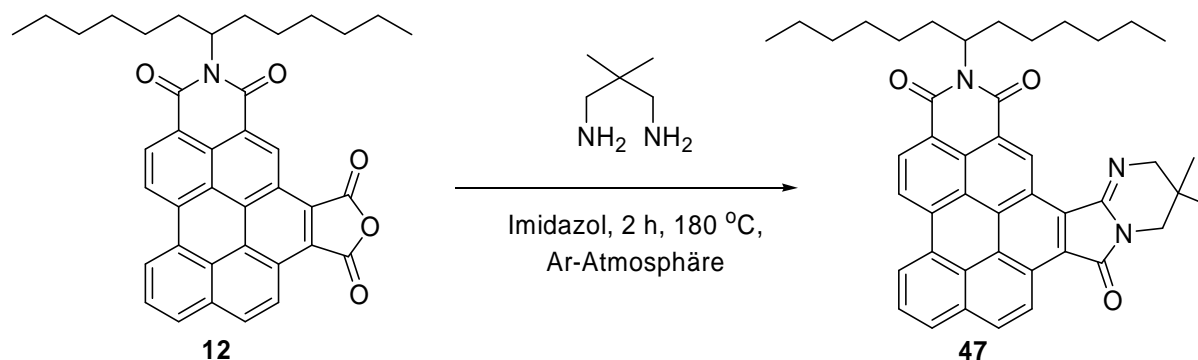
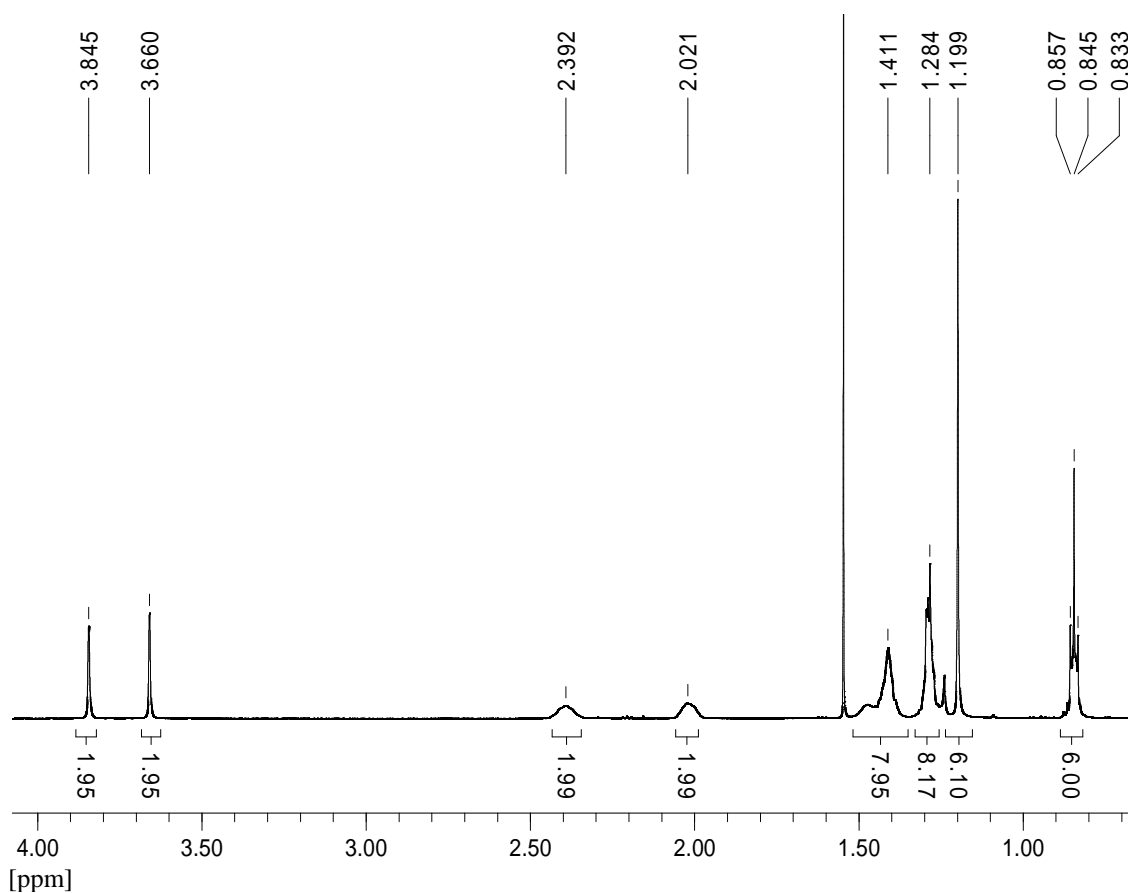


Abb. 41: Synthese des aromatischen Amidins **47**.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man **47** als orangen Feststoff. Die Bildung von **47** ist im Massenspektrum anhand des Molekülpeaks bei $m/z = 664$ zu sehen. Zudem erscheint das durch einfache McLafferty-Abspaltung des *sec*-Alkylrestes entstandene Fragment bei $m/z = 482$. Das Fehlen der Banden eines primärenamins im IR-Spektrum belegt in Analogie zu *B2.1* die ausschließliche Bildung des cyclischen Amidins **47**. Die Protonen der beiden Methylgruppen am quartären Kohlenstoffatom des Amidinrings erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bei 1.20 ppm. Die Protonen der beiden Methylengruppen des Amidinrings sind als Singulett bei 3.66 bzw. 3.85 ppm zu sehen (siehe Abbildung 42). Ebenso wie bei **46** ist auch hier das Entstehen zweier Regioisomeren, in derselben Form wie in Abbildung 39 gezeigt, möglich. Jedoch ist im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signalsatz zu finden. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum liefert analog **46** nur das Signal eines Iminkohlenstoffs bei 150.1 ppm. Da das Dimethylpropan allerdings sterisch weniger anspruchsvoll ist als das Naphthalin, sind keine räumlichen Wechselwirkungen mit den *sec*-Alkylresten zu erwarten. Bei Amidin **46** wird die bevorzugte Entstehung des Isomers **46a** allerdings primär durch elektronische und nicht durch sterische Effekte beeinflusst. Deshalb ist es naheliegend, dass sich im Falle des sterisch weniger anspruchsvollen 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin ebenfalls das **46a** entsprechende Isomer bevorzugt bildet. Ein eindeutiger Beleg würde hier allerdings analog **46** über Einkristallstrukturanalysen möglich sein. Es werden allerdings keine geeigneten Kristalle erhalten.

Abb. 42: Ausschnitt des ^1H -Spektrums von **47**.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **47** mit Maxima bei 345.0, 361.9, 424.2, 449.4 und 464.3 nm ist ebenso wie das Fluoreszenzspektrum mit Maxima bei 475.0, 504.3 und 545.0 nm gegenüber den Spektren von **3** leicht hypsochrom verschoben (siehe Abbildung 43). Diese Beobachtung überrascht, da bei analogen Umsetzungen sowohl mit Perylenmonoimid-monoanhydrid **2** als auch mit Perylentertacarbonsäurebis-anhydrid bathochrome Verschiebungen von ca. 10 – 20 nm erhalten werden.^[66] Zusätzlich unterscheidet sich die Bandenstruktur von **47** vor allem im Fluoreszenzspektrum deutlich von den bisherigen Benzoperylenbisimiden (siehe Abbildung 43). Die Fluoreszenzquantenausbeute von **47** beträgt 30 %. Da über die aliphatische Kette keine elektronische Kopplung zum chromophoren Grundgerüst erfolgt, kommt es bei **47** zu keiner SET-basierenden Fluoreszenz-desaktivierung.

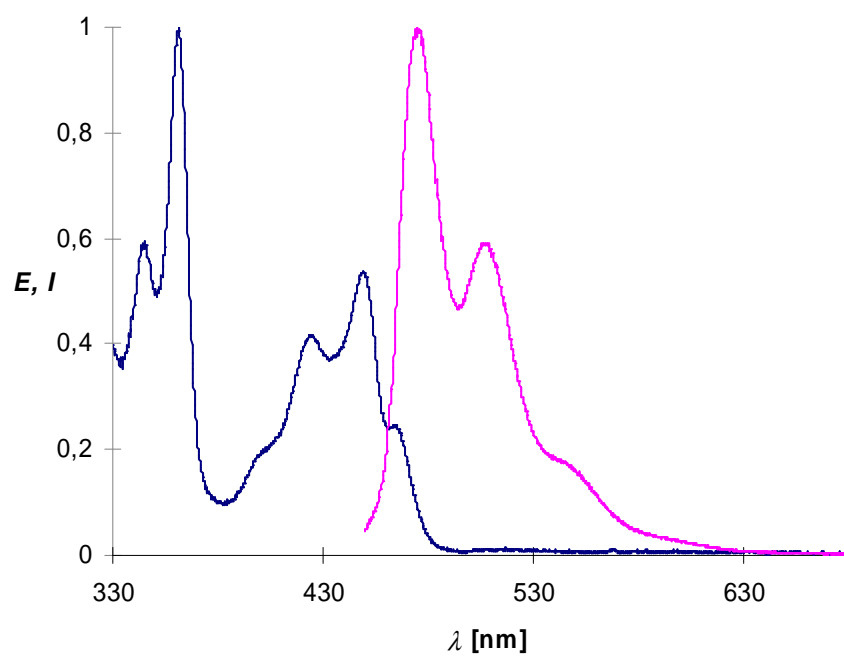


Abb. 43: Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum von **47**.

B3 Syntheseversuch von Benzoterrylenderivaten ausgehend von angularen Benzo[ghi]perylenfarbstoffen

B3.1 Literaturbekannte Darstellung von Benzoterrylenderivaten

Eine weitere Möglichkeit die Lichtabsorption bathochrom zu verschieben bietet eine axiale Kernerweiterung des Perylenbisimids **1** zum Terrylenbisimid **48**.^[68] Dafür kann man Perylenmonoimid **3** in einer Kreuzkupplungsreaktion nach Sakamoto^[69] unter einer Schutzgasatmosphäre mit Naphthalinmonoimid und einem Gemisch der beiden Basen DBN und KOtBu zu **48** umsetzen. Das so entstandene Terrylenbisimid ist ein blauer Farbstoff, welchen man in Analogie zu Perylenmonoimid in einer *Diels-Alder-Reaktion* mit Maleinsäure umsetzen kann.^[70] Dabei erhält man jedoch nicht nur das violette Monoaddukt Benzoterrylenbisimidmonoanhydrid **49**, sondern auch das durch zweifache *Diels-Alder-Reaktion* entstehende orange Bisaddukt Benzoterrylenbisimidbisanhydrid **50**. Bisher gelang es jedoch nicht die beiden *Diels-Alder*-Addukte **49** und **50** zu trennen. Deshalb setzt man ein Gemisch der beiden mit 1-Nonyldecylamin zu den entsprechenden Benzoterrylentris- bzw. Benzoterrylentetraimiden **51** bzw. **52** um, welche sich in aufwendiger Weise voneinander trennen lassen (siehe Abbildung 44). Man erhält so die Verbindungen **51** und **52** in mäßigen Ausbeuten. Besonders das Monoaddukt **51** ist spektroskopisch von großem Interesse, da es einerseits als Breitbandabsorber fungieren kann und darüber hinaus einen Baustein für zukünftige Bichromophore Systeme auf der Basis von Benzoterrylen darstellt.

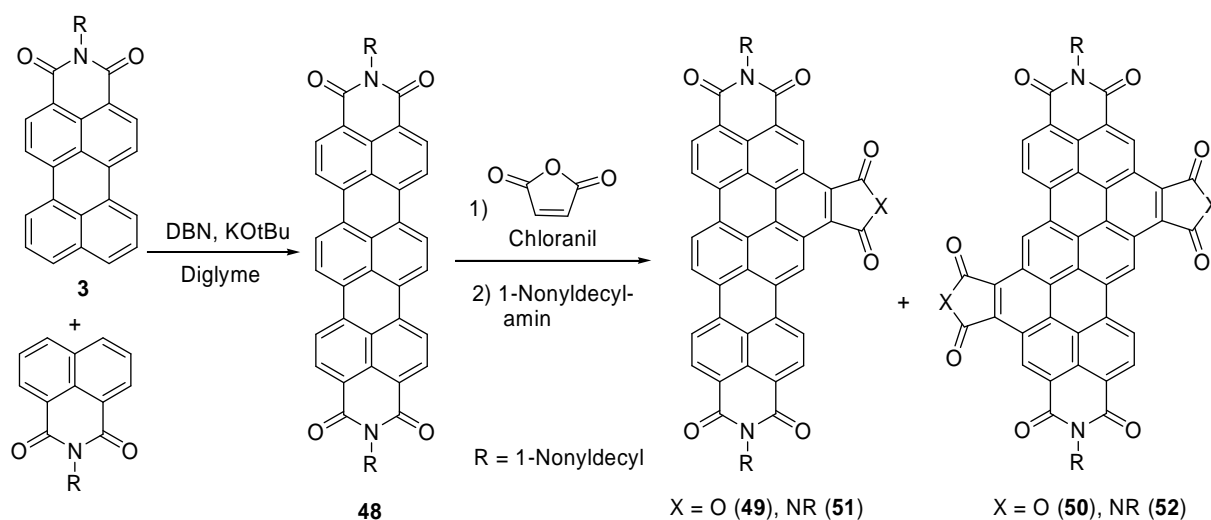


Abb. 44: Synthese der Benzoterrylenderivate **49** - **52**.^[70]

B3.2 Versuch der Darstellung von Benzo[ghi]terrylenbisimidmonoanhydride ausgehend von Benzo[ghi]perylene monoimidmonoanhydrid bzw. Benzo[ghi]perylenebisimiden

Eine denkbare Alternative zur Darstellung von Benzoterrylenbisimidmonoanhydriden **49** wäre die Umsetzung von **12** mit Naphthalinmonoimiden. Auch hierbei soll eine Kreuzkupplung nach der *Sakamoto*-Methode angewandt werden (siehe Abbildung 45). Trotz sofortigen Farbumschlags von Orange nach Violett bei Zugabe von **3** zu einer unter Schutzgas befindlichen Lösung von Naphthalinimid, DBN und KO t Bu in Diglyme kann man die Bildung von **49** bei derartigen Umsetzungen nicht nachweisen. Weder Massen- noch Absorptionsspektren deuten auf die Bildung von **49** hin. Der beschriebene violette Farbumschlag verschwindet bei Kontakt mit Luftsauerstoff. Man erhält neben dem nichtreagierenden Naphthalinimid lediglich das durch Reaktion mit KO t Bu mit dem Anhydrid **12** entstandene Nebenprodukt **53** (siehe Abbildung 45). Auch der Austausch des Lösungsmittels Diglyme durch Chinolin bzw. Toluol^[71] liefert unveränderte Ergebnisse. Das zudem auch das Kupplungsprodukt zweier Naphthalinimide zum Perylenbisimid nur in Spuren entsteht, könnte daran liegen, dass das Anhydrid **12** möglicherweise als Inhibitor für derartige Kreuzkupplungsreaktionen wirkt. Um dies näher zu untersuchen lässt man anstelle des Anhydrids **12** nun das Bisimid **13** in analoger Weise mit Naphtylimiden reagieren. Die bei Zugabe von **13** entstehende violette Verfärbung verschwindet ebenfalls bei Kontakt mit Luftsauerstoff. Die Bildung von **51** kann hierbei nicht beobachtet werden. Man erhält lediglich ein Gemisch der nicht abreagierten Edukte.

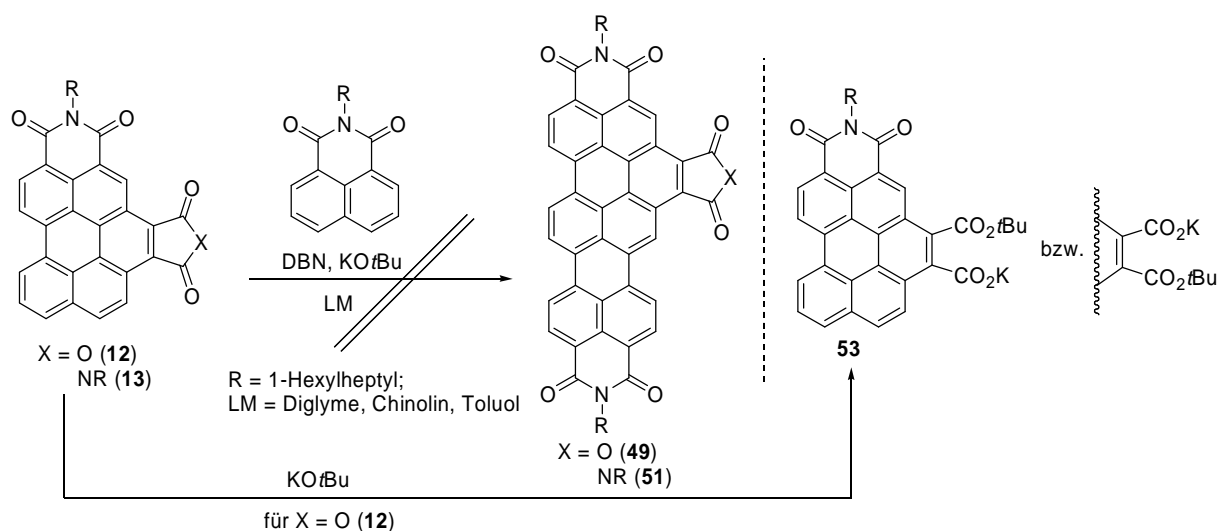


Abb. 45: Versuch der Darstellung der Benzoterrylenderivate **49** bzw. **51**.

B4 Kernsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride

B4.1 Kernsubstituierte Perylenmonoimide

L. Feiler konnte zeigen, dass es möglich ist, die in *peri*-Position des Perylenkerns befindlichen Protonen der Perylenmonoimide durch diverse Heteroatome substituieren.^[12] Dabei gelingt es unter anderem die ein- bzw. zweifach substituierten Nitroderivate **54** bzw. **55**, die Aminoderivate **56** bzw. **57** sowie das monosubstituierte Bromderivat **58** darzustellen (siehe Abbildung 46). Die Lichtabsorption der Aminoderivate ist im Vergleich zu den Perylenmonoimiden deutlich bathochrom verschoben und weist zusätzlich eine ausgeprägte positive Solvatochromie auf. Darüber hinaus ist auch das monofunktionalisierte Iodderivat **59** in der Literatur beschrieben. Letzteres erwies sich als nützliche Vorstufe zur Herstellung von Quaterrylenbisimiden.^[72] Auch Bromderivate sind zum Aufbau komplexerer Strukturen geeignet.^[33] Entsprechende Kernsubstitutionen sind am Benzoperylenkern linearer Benzoperylentrissimide aufgrund der fehlenden Protonen in *peri*-Position nicht möglich. Angulare Benzoperylenmonoimidmonoanhydride **10** dagegen besitzen freie *peri*-Positionen. Daher soll im folgenden Abschnitt versucht werden diverse, in *peri*-Position des Benzoperylenkern substituierte, angulare Benzoperylenmonoimidmonoanhydride zu synthetisieren.

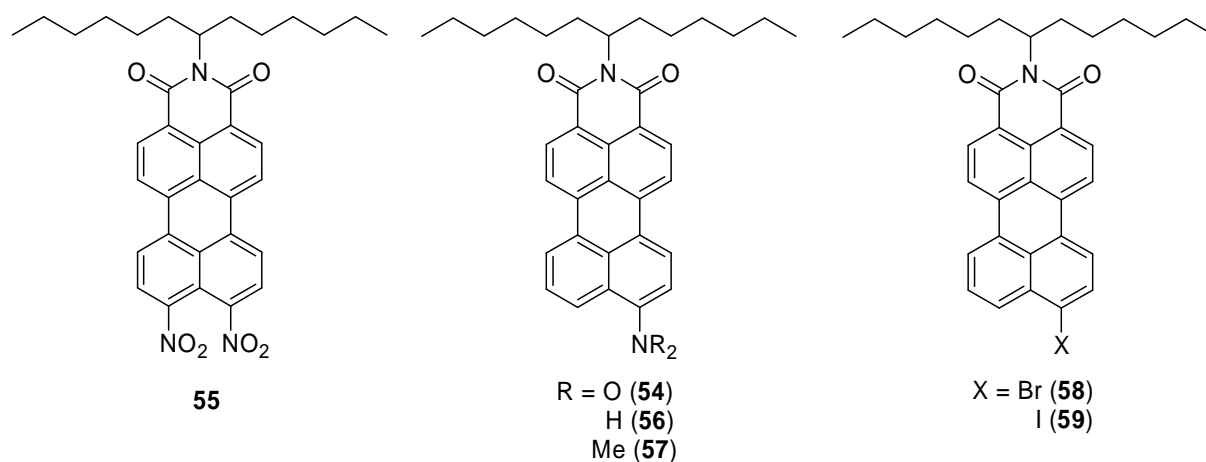


Abb. 46: Kernsubstituierte Perylenmonoimide.

B4.2 Halogenierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride

Eine Monohalogenierung des Anhydrids **10** in *peri*-Position kann prinzipiell über zwei Syntheserouten erfolgen. Zunächst bietet es sich an, **10** mit den entsprechenden Halogenierungsreagenzien umzusetzen und so die monohalogeniertes Benzoperylenmonoimidmonoanhydride **61a/61b** zu erhalten. Alternativ ist es auch denkbar, zunächst monohalogeniertes Perylenmonoimid **60** ausgehend von Perylenmonoimid **3** zu synthetisieren und daraus im Anschluss in einer *Diels-Alder-Reaktion* mit Maleinsäuresanhydrid **61a/61b** zu generieren. (siehe Abbildung 47).

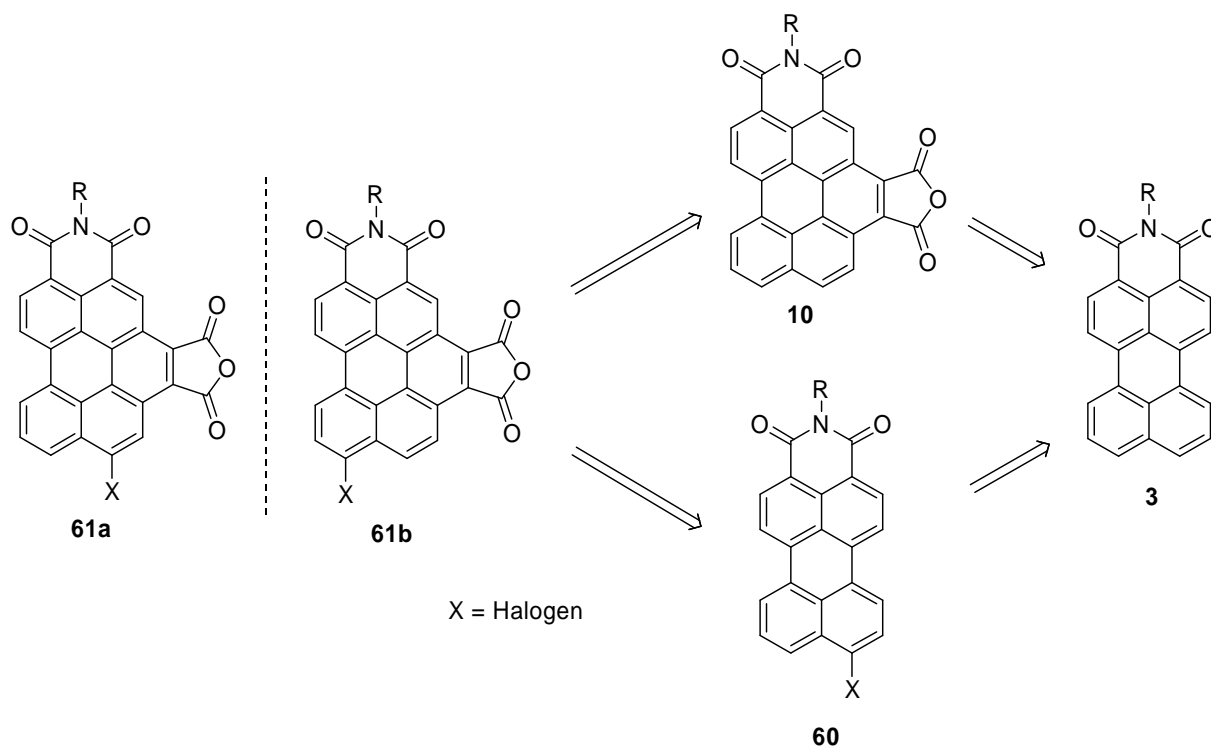


Abb. 47: Synthesemöglichkeiten monohalogenierter Benzoperylenmonoimidmonoanhydride.

B4.2.1 Bromierte Benzo[ghi]peryleneimidoanhydride

Als optimal geeignetes Bromierungsreagenz für eine elektrophile aromatische Substitution von Perylen-3,4-dicarbonsäureimid **11** erwies sich elementares Brom in Kombination mit wasserfreiem K_2CO_3 in Chlorbenzol.^[73] Dies lieferte selektiv und in guten Ausbeuten 9-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **58**. Das Anhydrid **12** ist im Vergleich dazu noch elektronenärmer, so dass bei einer elektrophilen Substitution keine polybromierte Spezies zu erwarten ist. Das experimentelle Ergebnis offenbart jedoch ein anderes Bild. Bei Umsatz von **12** unter Lichtausschluss mit Brom und wasserfreiem K_2CO_3 in Chlorbenzol erhält man nicht wie erwartet eine selektiv bromierte Verbindung, sondern ein Gemisch aus 9-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**62a**), 10-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**62b**), 9,10-Dibrom-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**62c**) sowie dem Edukt **12** (siehe Abbildung 48 oben). Eine säulenchromatographische Auftrennung der erhaltenen bromierten Verbindungen ist nicht gelungen. Dies liegt offensichtlich an den sehr ähnlichen R_f -Werten der Benzoperyleneimidoanhydridderivate. Diese müssen mit einem sehr polaren Laufmittelgemisch eluiert werden, was die Auftrennung verschiedener Banden zusätzlich erschwert. Die Bildung des zweifachbromierten Anhydrids **62c** ist überraschend, da ein analog zweifach bromiertes elektronenreicheres Peryleneimidoanhydrid unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht gebildet wird.^[73] Ein Grund für die Bildung der beiden Regioisomere **62a** und **62b** könnte die sehr ähnliche Elektronendichte an den beiden *peri*-Positionen von **12** sein (vgl. S.15 Abbildung 10). Versuche mit anderen Bromierungsreagenzien, wie den katalytischen Einsatz von *in situ* gebildeten Eisen(III)bromid^[74] oder der Zugabe geringer Mengen von Iod zu einer essigsäuren Lösung aus **12** und Brom^[75] führten ebenfalls zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen. Deshalb wird nun auf die alternative Darstellungsmöglichkeit zurückgegriffen. Hierzu wird zunächst das Perylen-3,4-dicarbonsäureimid **11** selektiv in 9-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **58** überführt.^[73] Nach anschließender *Diels-Alder-Reaktion* mit Maleinsäureanhydrid und Rearomatisierung erhält man beiden Regioisomeren **62a** und **62b**. Die Bildung zweier Regioisomere erklärt sich durch zwei unterschiedliche, aber gleichreaktive Dien-Strukturelemente (siehe Abbildung 48 unten). Diese lassen sich problemlos säulenchromatographisch in sehr guten Ausbeuten als orange Feststoffe von den Edukten abtrennen. Eine Auftrennung der beiden Regioisomere untereinander ist jedoch auch hier, aufgrund der bereits genannten Gründe nicht erfolgreich. Dies sollte jedoch die spektroskopischen Eigenschaften kaum beeinflussen. Bestätigt wird

dies in den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren, welche im Wesentlichen den Spektren von **12** entsprechen. Mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von nur 9 % unterscheiden sich die monobromierten Verbindungen dagegen signifikant von **12** (64 %). Diese Reduzierung der Fluoreszenzintensität lässt sich durch den Schweratomeffekt des eingeführten Broms erklären. Dabei erhöhen Schweratome in einem Farbstoff die Wahrscheinlichkeit eines Triplettübergangs nach Anregung mit Lichtenergie, so dass nur noch ein geringer Anteil der Photonen ihre Energie via Fluoreszenz abgeben kann. Der Großteil der Energie wird in Form von Phosphoreszenzlicht emittiert. Erstaunlicherweise ist dieser Effekt bei 9-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **58** mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 95 % nicht zu beobachten.

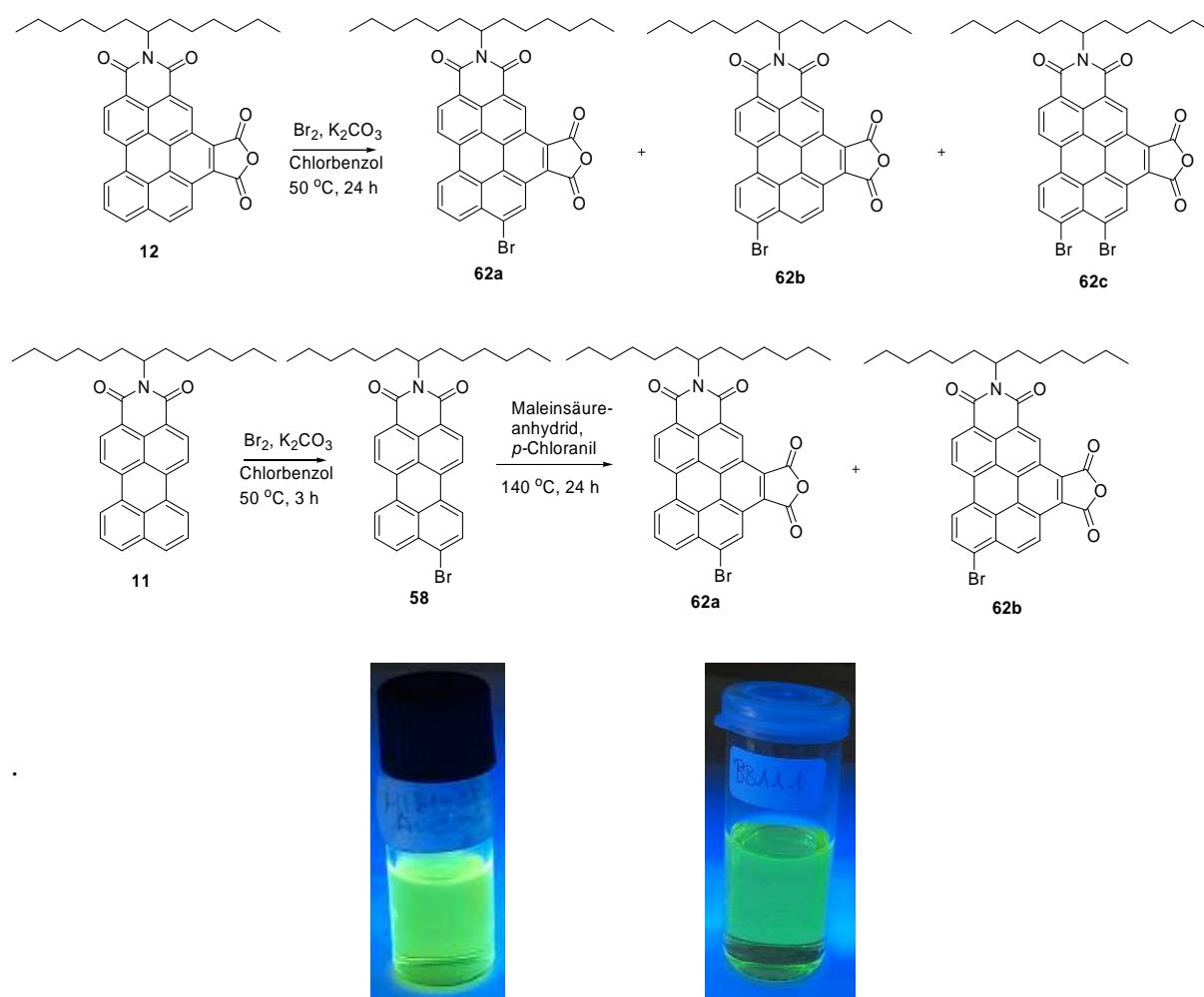


Abb. 48: Synthese der bromierten Benzoperylenmonoimidmonoanhydride ausgehend von **12** (oben) und Perylenmonoimid **11** (mitte) und Vergleich der Fluoreszenz von **62a/62b** (unten rechts) mit **12** in CHCl_3 unter UV-Licht (unten links).

B4.2.2 Iodierte Benzo[ghi]peryleneimidoanhydride

Nachdem bei den bromierten Benzoperylenimidoanhydriden **62a/62b** eine signifikante Reduzierung der Fluoreszenzquantenausbeute bestimmt worden ist, sollen im Folgenden nun iodierte Benzoperylenimidoanhydride synthetisiert werden, da bei diesen Verbindungen ein noch effizienterer Schweratomeffekt zu erwarten ist. Damit sollte die Wahrscheinlichkeit eines Triplettübergang weiter erhöht werden und somit noch effizientere Phosphoreszenz ermöglicht werden. Das literaturbekannte 9-Iod-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **59** ist durch Umsetzungen einer essigsauren Lösung von *N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **11** mit Iod, Periodsäure und konzentrierter Schwefelsäure selektiv und in guten Ausbeuten zugänglich.^[72] Dabei wird das elementare Iod *in situ* durch Periodsäure und Schwefelsäure zu einem Iodkation oxidiert, welches als Elektrophil von **11** angegriffen wird. Analog zur Bromierung wird auch hier zunächst die Iodierung ausgehend von **12** versucht. Im Gegensatz zur entsprechenden Bromierung findet bei der Iodierung fast kein Umsatz statt, so dass moniodiertes Benzoperylenimidoanhydrid **63** lediglich in minimalen Mengen mittels Massenspektroskopie nachgewiesen werden kann (siehe Abbildung 49 oben). Ein zweifach iodiertes Produkt wie bei entsprechender Bromierung bildet sich bei dieser Art der Iodierung nicht. Um einen präparativen Zugang zu selektiv moniodierten Benzoperylenimidoanhydriden zu erlangen wurde in Analogie zur Bromierung zunächst 9-Iod-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **59** durch die oben beschriebene Methode aus *N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **11** hergestellt. Dieses wird dann in der bekannten Art und Weise in einer *Diels-Alder-Reaktion* zum Regiosomerengemisch **64a** und **64b** umgesetzt (siehe Abbildung 49 mitte). Analog zu den bromierten Regioisomeren **62a** und **62b** lassen sich auch diese beiden Verbindungen problemlos säulenchromatographisch von den Edukten isolieren. Man erhält so **64a** und **64b** in hoher Reinheit als orange Feststoffe. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum ist ebenso wie das Fluoreszenzspektrum mit dem des Anhydrids **12** identisch. Jedoch ist die Signalintensität deutlich geringer. Dieser experimentelle Befund steht im Einklang mit einer gemessenen Fluoreszenzquantenausbeute von 2 % (siehe Abbildung 49 unten). Dies zeigt, dass der Einführung eines Iods in noch beeindruckender Weise als die Einführung eines Broms zu einer Fluoreszenzdeaktivierung führt. In Analogie zu den bromierten Verbindungen **62a** bzw. **62b** ist dies auch hier mit der erhöhten Wahrscheinlichkeit eines Triplettübergangs zu erklären.

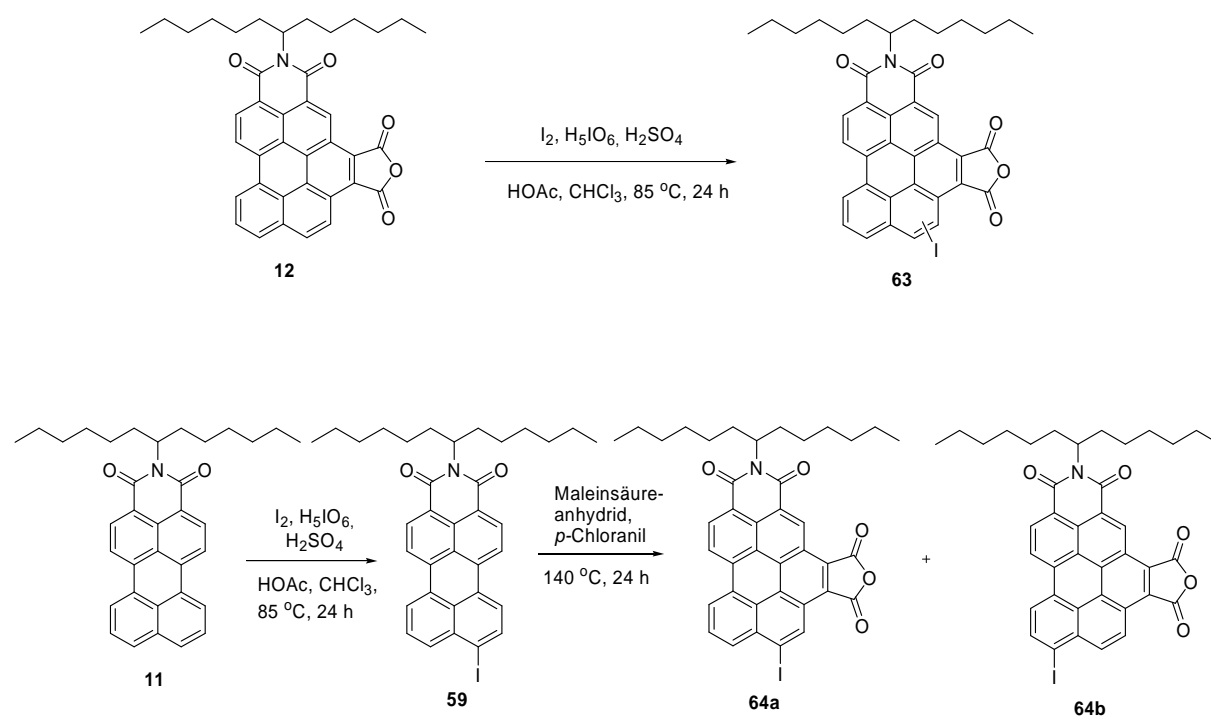


Abb. 49: Synthese der iodierten Benzoperylenmonoimidmonoanhydride ausgehend von **12** (oben) und Perylenmonoimid **11** (mitte) und Vergleich der Fluoreszenz von **64a/64b** (unten rechts) mit **12** in $CHCl_3$ unter UV-Licht (unten links).

B4.3 Nitrierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride

B4.3.1 Herstellung eines optimalen Precursors

Die schwierige Trennung der unter B4.2 synthetisierten halogenierten Regioisomere lässt sich umgehen, indem man als Edukte Perylenmonoimide einsetzt, die in *peri*-Position nicht mono- sondern disubstituiert sind. Dadurch erhöht sich die Symmetrie der *peri*-substituierten Perylenmonoimide, so dass es bei der Umsetzung derartig substituierter Perylenmonoimiden in einer *Diels-Alder-Reaktion* zu keiner Regioisomerenbildung kommen kann. Die Darstellung bzw. Isolierung zweifach halogener Perylenmonoimide hat sich jedoch als sehr problematisch erwiesen (vgl. B4.2). Dagegen ist Synthese des dinitrierten Perylenmonoimids **55** bereits literaturbekannt.^[12] Die Darstellung erfolgt mittels Nitrierung des Perylenmonoimids **11** (siehe Abbildung 50).

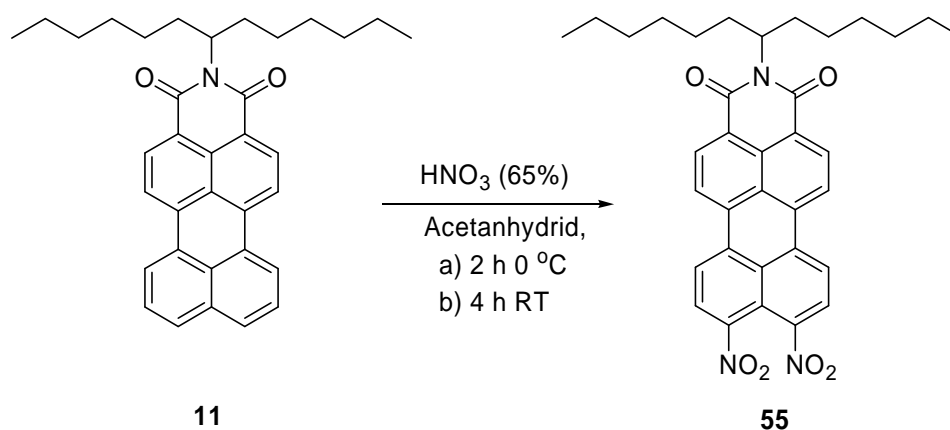


Abb. 50: Synthese von 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid **55**.^[12]

Die Nitrierung von **11** verläuft analog der Halogenierung nach dem Mechanismus der elektrophilen Substitution. Als Elektrophil fungiert hierbei meist das Nitroniumkation NO₂⁺. Dieses kann auf verschiedene Weise *in situ* generiert werden. Die bekannteste Variante ist die Verwendung von Nitriersäure,^[74] aber auch andere Nitrierungsreagenzien wie Kupfernitrat in Acetanhydrid,^[76] N₂O₄^[77] ⁶ oder Salpetersäure in Acetanhydrid^[74] können zur Nitrierung von Aromaten verwendet werden. Letztere Variante erwies sich für die Nitrierung von Polyaromaten wie **11** als gut geeignet.^[12] Hierbei handelt es sich um ein Nitrierungsreagenz welches trotz einer im Vergleich zur Nitriersäure geringeren Oxidationswirkung und Säurestärke eine ausreichend hohe Reaktivität aufweist. Bei Temperaturen unterhalb von 20 °C entsteht durch Autoprotolyse das Nitroniumkation und Wasser. Das Essigsäureanhydrid entzieht dem Reaktionsgemisch das Wasser und verschiebt somit das Gleichgewicht auf die

⁶ Elektrophil = N₃O₅⁺

Seite des Nitroniumkations. Steigen die Temperaturen über 20 °C entsteht Acetylnitrat, welches dann als reaktive Spezies wirkt.^[78] Wegen der potentiellen Explosionsgefahr muss dieses Nitrierungsreagenz sowohl bei der Durchführung als auch bei der Aufarbeitung mit besonderer Vorsicht gehandhabt werden.^[79] Bei der Synthese von **55** wird eine eisgekühlte Lösung aus konzentrierter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid tropfenweise zu einer eisgekühlten Suspension von **11** gegeben und zwei Stunden unter Eiskühlung gerührt. Danach lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere vier Stunden bei Raumtemperatur. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **55** als roten, intensiv rot-orange fluoreszierenden Feststoff. Dabei kann **55** erstmals elementaranalysenrein und in etwas besseren Ausbeuten als in der Literatur beschrieben dargestellt werden. Abbildung 51 zeigt das UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **55**.

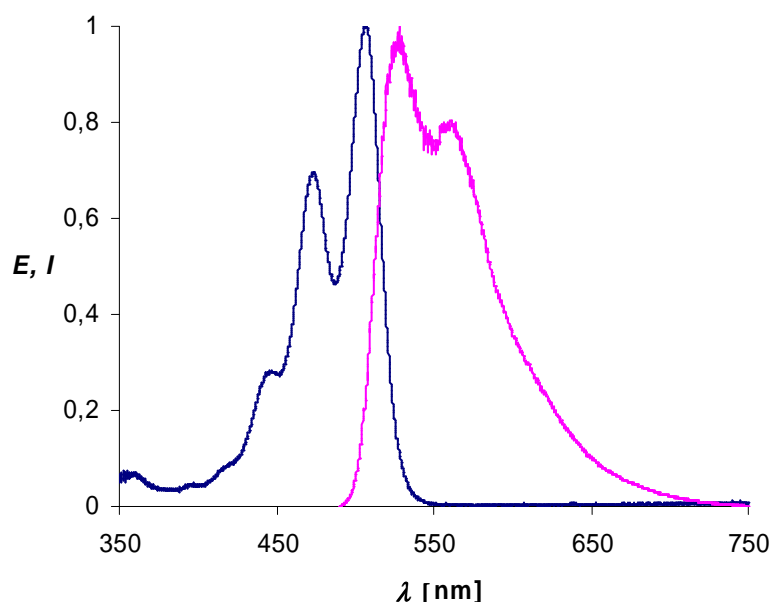


Abb. 51: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **55**.

Sowohl das UV/Vis-Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum zeigen eine deutlichere Bandenstruktur als die entsprechenden Spektren des Edukts **11**. Die drei Absorptionsbanden bei 442.6, 471.6 und 505.4 sind charakteristisch für in 3,4:9,10-Position substituierte Perylenderivate.^[73] Anders als in der Literatur^[12] beschrieben, sieht man diesen symmetriebedingten Effekt auch im Fluoreszenzspektrum. Darin sind die Emissionsbanden bei 527.6 und 563.8 nm annähernd spiegelsymmetrisch zu den entsprechenden Banden des Absorptionsspektrums. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird erstmals bestimmt und beträgt

anhähernd 100 %. Im IR-Spektrum erkennt man die charakteristischen (N=O)-Valenzschwingungen der Nitrogruppen bei 1353 bzw. 1531 cm^{-1} .

B4.3.2 Darstellung des *peri*-dinitrierten Benzo[ghi]perylene monoanhydrids **65**

Nach erfolgreicher Darstellung von **55** kann man dieses nun durch eine *Diels-Alder-Reaktion* mit Maleinsäureanhydrid und Rearomatisierung mit *p*-Chloranil zu 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid **65** umsetzen (siehe Abbildung 52).

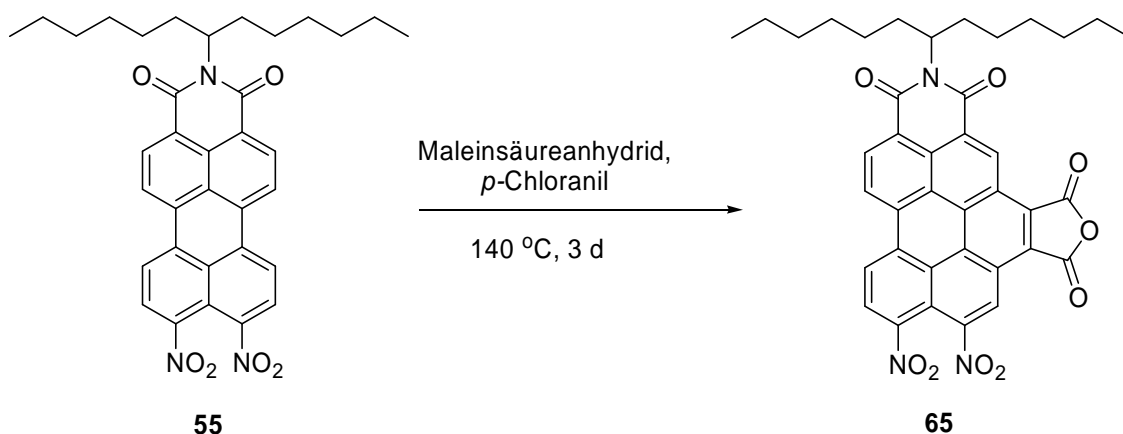


Abb. 52: Synthese von 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid **65**.

Hierbei handelt es sich wie auch bei den bisherigen *Diels-Alder-Reaktionen* um eine konzertiert ablaufende [4+2]-Cycloaddition. Diese benötigen zum optimalen energetischen Überlapp der beteiligten Grenzorbitale bekanntlich ein elektronenarmes Dienophil sowie ein elektronenreiches Dien. Als Dienophil fungiert weiterhin das elektronenarme Maleinsäureanhydrid. Das als Dien eingesetzte **55** ist jedoch seiner beiden Nitrogruppen deutlich elektronenärmer als das entsprechend unsubstituierte Perylenmonoimid **11**. Die daraus resultierende erhöhte Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils sollte mit einer deutlich geringeren Reaktivität des Diens **55** im Vergleich zu **12** einhergehen. Diese kann jedoch, wie schon bei analogen *Diels-Alder-Reaktionen* der ebenfalls sehr elektronenarmen Perylenbisimide **1**, durch längere Reaktionszeiten kompensiert werden.^[16] Wie bereits unter B1.2 erwähnt, verschiebt zudem das zur Rearomatisierung eingesetzte *p*-Chloranil das Gleichgewicht auf die Seite des *Diels-Alder*-Produkts. In einem Testansatz mit einem Rohgemisch verschiedenst nitrierter Perylenmonoimide lässt sich mittels Massenspektrometrie überraschenderweise sogar die Bildung einer dreifach

nitrierten Benzoperylenspezien nachweisen. Bei Verwendung von reinem **55** erkennt man die Bildung einer Benzoperylenspezies bei einer Temperatur von 140 °C schon nach einem Tag Reaktionszeit am Farbumschlag der Reaktionslösung von Rot nach Gelborange. Um die Ausbeuten zu erhöhen lässt man den Ansatz weitere zwei Tage unter den gegebenen Bedingungen reagieren. Man erhält auf diese Weise nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Anhydrid **65** elementaranalysenrein als orangen Feststoff. Die Ausbeute von ca. 60 % liegt im Bereich der ebenfalls sehr elektronenarmen Benzoperylenbisimid-monoanhydride **7**.^[16] Im IR-Spektrum erkennt man neben den (N=O)-Valenzschwingungen der Nitrogruppen bei 1325 bzw. 1539 cm^{-1} auch die Banden der (C=O)-Valenzschwingungen des Carbonsäureanhydrids bei 1775 und 1848 cm^{-1} . Die aromatischen Protonen von **65** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zu unsubstituierten Anhydrid **12** etwas tieffeldverschoben. Dies ist bedingt durch die stark elektronenziehenden Nitrogruppen. Im Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des Perylenmonoimids **55** erkennt man die Bildung zweier stark tieffeldverschobener Singulets im aromatischen Bereich. Die Zuordnung der beiden Singulets gelingt durch Analyse der HMBC-NMR-Spektren. Dabei koppelt das Singulett bei 9.31 ppm mit einem direkt an eine Nitrogruppe gebundenen Kohlenstoff. Diese Kopplung kann nur durch das Proton A verursacht werden, während das etwas verbreiterte Singulett bei 10.31 ppm keine derartige Kopplung zeigt und so dem zwischen der Imid- und der Anhydridfunktion lokalisierten Proton B zugewiesen werden kann (siehe Abbildung 53). Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die beiden direkt an die Nitrogruppen gebundenen Kohlenstoffe bei 146.1 bzw. 147.5 ppm.

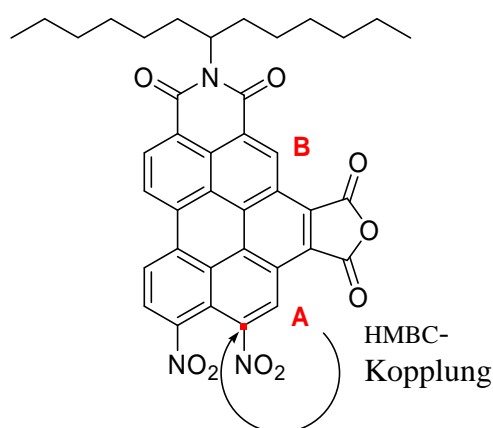


Abb. 53: HMBC-NMR-Kopplungen von **65**.

Sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum sind im Vergleich zu **55** um ca. 50 nm hypsochrom verschoben (siehe Abbildung 54a). Die Gründe sind mit denen des unsubstituierten Anhydrids **12** identisch (vgl. A1.2). Mit lediglich zwölf Prozent

Fluoreszenzquantenausbeute liegt diese deutlich unterhalb des im Falle des unsubstituierten Anhydrids **12** bestimmten Werts (64 %). Dies ist ungewöhnlich da weder die Einführung der beiden Nitrogruppen in das Perylenmonoimid **11** die Fluoreszenzquantenausbeute beeinflusst (Fluoreszenzquantenausbeute annähernd 100%) noch die alleinige Kernerweiterung des Perylenmonoimids **11** zum Benzoperylenmonoimidmonoanhydrid **12** eine derart intensive Abschwächung der Fluoreszenz verursacht. Als mögliche Gründe hierfür sind neben Excitonenwechselwirkungen und veränderten ISC-Raten auch Prädissoziationsprozesse vorstellbar, welche bereits bei mononitrierten Perylenmonoimiden diskutiert worden sind.^[73]

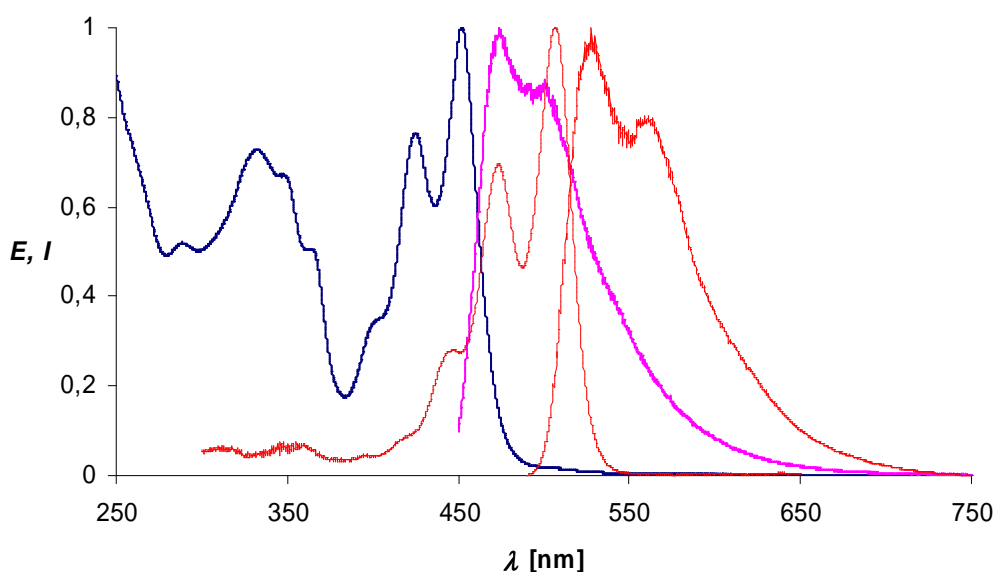


Abb. 54a: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (magenta) von **65** im Vergleich zu **55** (rot).

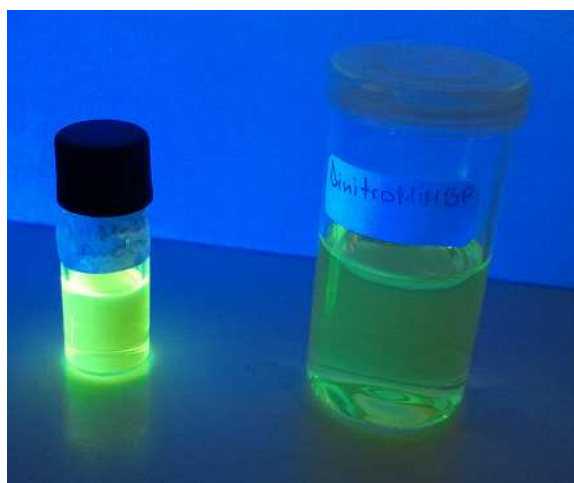


Abb. 54b: Vergleich der Fluoreszenz von **12** (links) und **65** (rechts) in CHCl_3 unter UV-Licht.

B4.4 Donorsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride

Die bisher beschriebenen Kernsubstitutionen angularen Benzoperylenbisimide haben keinen bzw. nur einen geringen Einfluss auf den Absorptions- bzw. Emissionsbereich der entstehenden Chromophore. Gemäß der Farbtheorie von *König*^[80] und *Ismailsky*^[81] sollte die Einführung von Elektronendonoren hingegen zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptions- und Fluoreszenzbereichs führen. Dieser Theorie zufolge bestehen Farbstoffe häufig aus einem π -System, das sowohl mit Elektronendonator- als auch -akzeptorfunktionen versehen ist. Bei den in dieser Arbeit entwickelten angularen Benzoperylenmonoimidmonoanhydriden entspricht der Benzoperylenkern dem aromatischen System, während die Carbonylgruppen der Carbonsäureimide bzw. -anhydride die Elektronenakzeptoren darstellen. Wenn nun die fehlenden Elektronendonoren nachträglich eingeführt werden können, müsste dies eine bathochromen Verschiebung der Lichtabsorption zur Folge haben. Eine der effizientesten Elektronendonoren sind Aminogruppen, weshalb im Folgenden versucht werden soll aminosubstituierter Benzoperylenmonoimidmonoanhydride zu generieren.

B4.4.1 Bechamp-Reduktion des *peri*-Dinitrobenzo[ghi]perylene monoanhydrids 65

Die Darstellung aminosubstituierter Perylenmonoimide gelingt *Feiler*^[12] durch Reduktion der entsprechenden nitrosubstituierten Perylenmonoimide. Dabei setzt er das in *peri*-Position monosubstituierte 9-Nitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **54** in Ethanol mit Eisenstaub und konzentrierter Salzsäure um (siehe Abbildung 55).

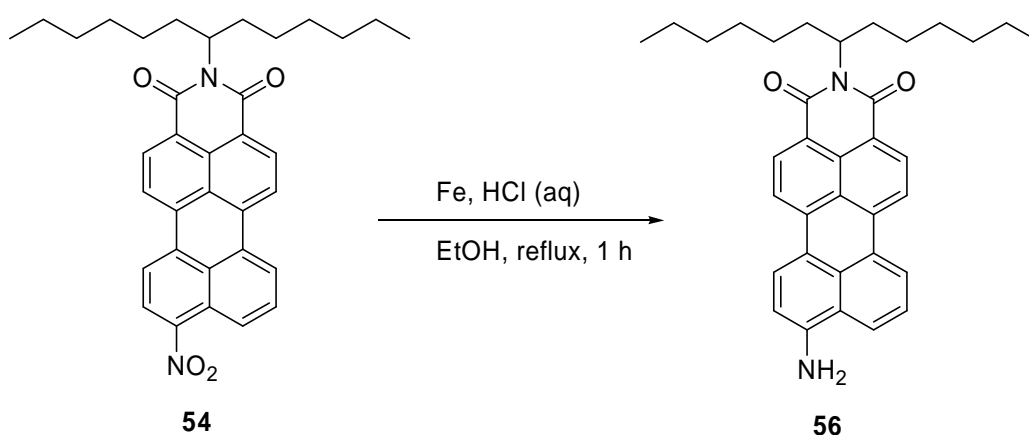
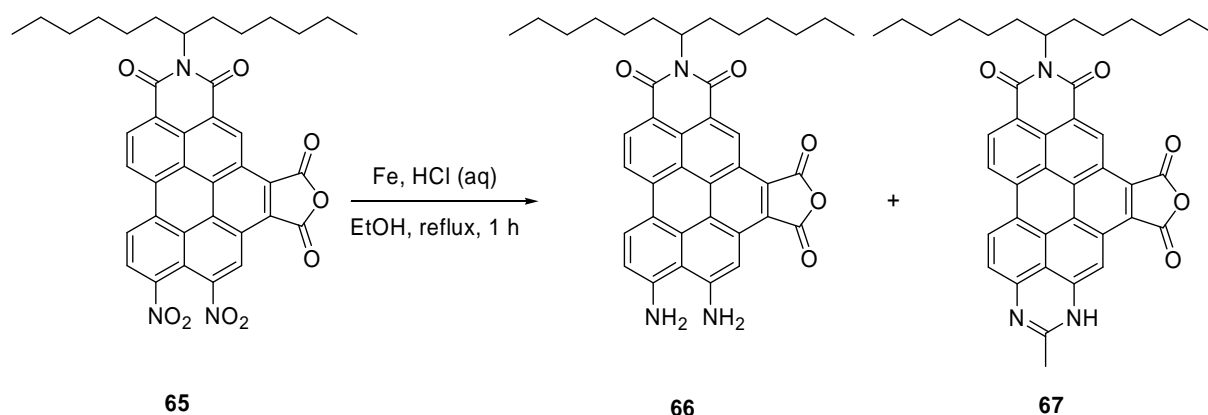


Abb. 55: Synthese von 9-Amino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **56**.^[12]

Mit dieser als *Bechamp-Reduktion*^[82] bekannte Methode erhält er 9-Amino-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **56** als blauen Feststoff in guten Ausbeuten. Eine analoge Umsetzung des 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid **55** ist dagegen nicht literaturbekannt. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit aromatischer Amine wird auf eine Darstellung des diaminosubstituierten Benzoperylenmonoimidmonoanhydrids **66** ausgehend von Diamin **55** verzichtet. Stattdessen bietet es sich an, das *peri*-Dinitrobenzo[*ghi*]peryleneanhydrids **65** zum entsprechenden Diamin **66** zu reduzieren. Dabei wird die Dinitroverbindung **65** unter Lichtausschluss mittels der oben beschriebenen *Bechamp-Reduktion* umgesetzt. Bereits wenige Minuten verfärbt sich die Reaktionslösung von Orange nach Rotviolett. Unmittelbar nach Beendigung der Reaktion kann die Bildung des Diamins **66** zusammen mit dem Amidin **67** massenspektroskopisch nachgewiesen werden (siehe Abbildung 56a). Bereits wenige Stunden später lässt sich jedoch kein Diamin **66** mehr detektieren. Man kann eine Umwandlung von **66** in **67** annehmen. Derartige Reaktionen sind an 1,8-Diaminonaphthalinderivaten bereits bekannt.^[83] Dabei ist jedoch die Zugabe von Essigsäureanhydrid notwendig, welches als Elektrophil fungiert und durch finale Wasserabspaltung die Cyclisierung zu Perimidinderivaten ermöglicht (siehe Abbildung 56b). Nachdem in der hier vorgestellten Darstellung von **67** kein Essigsäureanhydrid verwendet wird, kommt es möglicherweise zu einer Oxidation des als Lösungsmittel eingesetzten Ethanol zu Essigsäure oder reaktiven Intermediaten. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden dass die Dinitroverbindung **65** als Oxidationmittel für die Oxidation von Ethanol zu Essigsäure fungiert und zusätzliche Folgereaktionen durch Eisen katalysiert werden. Für letztere Annahme spricht, dass ohne Zugabe von Eisen keine Umsetzung von **65** in Ethanol und konzentrierter Salzsäure erfolgt. Ebenso verhält es sich bei Substitution des Eisens durch 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO).

Abb. 56a: Reduktion von **65**.

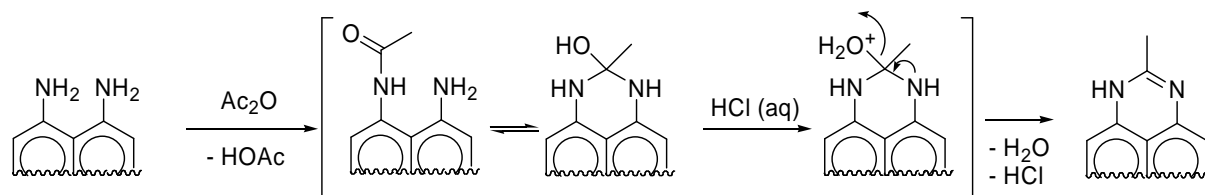
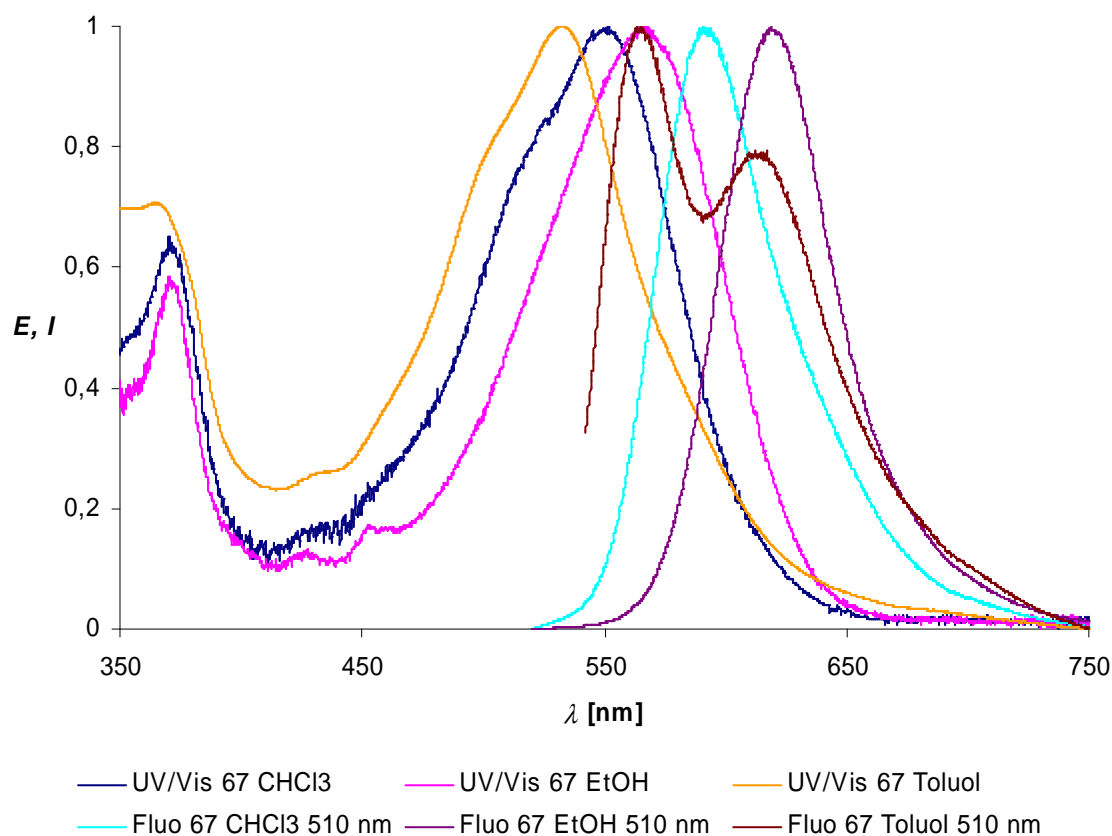


Abb. 56b: Möglicher Mechanismus der Bildung von Perimidinderivaten ausgehend von 1,8-Diaminonaphthalinderivaten.

Die Amidin **67** lässt sie sich nach säulenchromatographischer Aufreinigung als violetter Feststoff isolieren. Die Bildung von **67** wird durch die hochauflösende Massenspektroskopie belegt. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande im Bereich der für Amidine charakteristischen (N-H)-Valenzschwingung bei 3335 cm^{-1} sowie die amidinische (C=N)-Valenzschwingung bei 1582 cm^{-1} . Darüber hinaus gelingt die Aufnahme eines sehr stark verrauschten ^1H -NMR-Spektrums. Während die Signale des Benzoperylenkerns nur sehr schwach erscheinen, sind die aliphatischen Signale des *sec*-Alkylrestes deutlich besser zu erkennen. Das für **67** charakteristische Singulett der amidinischen Methylgruppe überlagert offensichtlich mit den Methylengruppen des *sec*-Alkylrestes welche im Bereich von 1.07 - 1.36 erscheinen. Da sich Perimidine oxidativ zu radikalischen Diazaphenalenyllderivaten umwandeln lassen,^[83b] soll abgeklärt werden, ob das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis im ^1H -NMR-Spektrum durch die Bildung einer radikalischen Spezies verursacht wird. ESR-Messungen liefern jedoch keinerlei Hinweise auf die Bildung eines Radikals. Ungewöhnlich für eine radikalische Spezies wäre auch die völlige Stabilität gegenüber Luftsauerstoff. Die Existenz eventueller Komplexverbindungen mit Eisen kann durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ebenso ausgeschlossen werden wie die Bildung von Dimeren oder sonstiger Aggregate (siehe Abbildung 57c). Darüber hinaus lassen sich mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) keine signifikanten Mengen an Eisen, Kalium oder Silicium nachweisen. Abbildung 57a zeigt die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Amidins **67**. Die Lichtabsorption von **67** ist im Vergleich zum Edukt **65** stark bathochrom verschoben. Mit einem Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum bei 552 nm sowie einem Emissionsmaximum von 591 nm beträgt die bathochrome Verschiebung 100 bzw. 90 nm. Darüber hinaus zeigt **67** eine ausgeprägte positive Solvatochromie, wie sie auch schon bei dem aminosubstituierten Perylenmonoimid **56** auftritt.^[12] Hieraus lässt sich ableiten, dass **67** einen unpolaren elektronischen Grundzustand besitzt. Von polaren Lösungsmitteln wird dieser Grundzustand schlechter solvatisiert, was zu einer Anhebung des Energieniveaus führt. Daraus resultiert ein verkleinerter Energieunterschied zwischen elektronischen Grund- und ersten abgeregten

Zustand, was schließlich einen bathochromen Shift der Absorption und Fluoreszenz zu Folge hat (siehe Abbildung 57a). Dabei folgt die bathochrome Verschiebung von Absorption und Fluoreszenz im Wesentlichen der $E_T(30)$ -Skala.^[84]

Alternative Versuche wie die Reduktion von **65** mit Zinn^[85] anstelle von Eisen oder die Reduktion mit Hydrazin und Raney-Nickel^[85] führen ebenso zur Bildung von **67**.



Lösungsmittel	$E_T(30)^7$	Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]	Stokes Shift [nm]
Toluol	33.9	530	563	33
CHCl ₃	39.1	552	591	39
EtOH	51.9	566	620	54

Abb. 57a: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **67** in CHCl₃ (oben) sowie spektroskopische Daten in verschiedenen Lösungsmitteln (unten).

⁷ Relative Polarität nach der $E_T(30)$ -Skala.^[84]

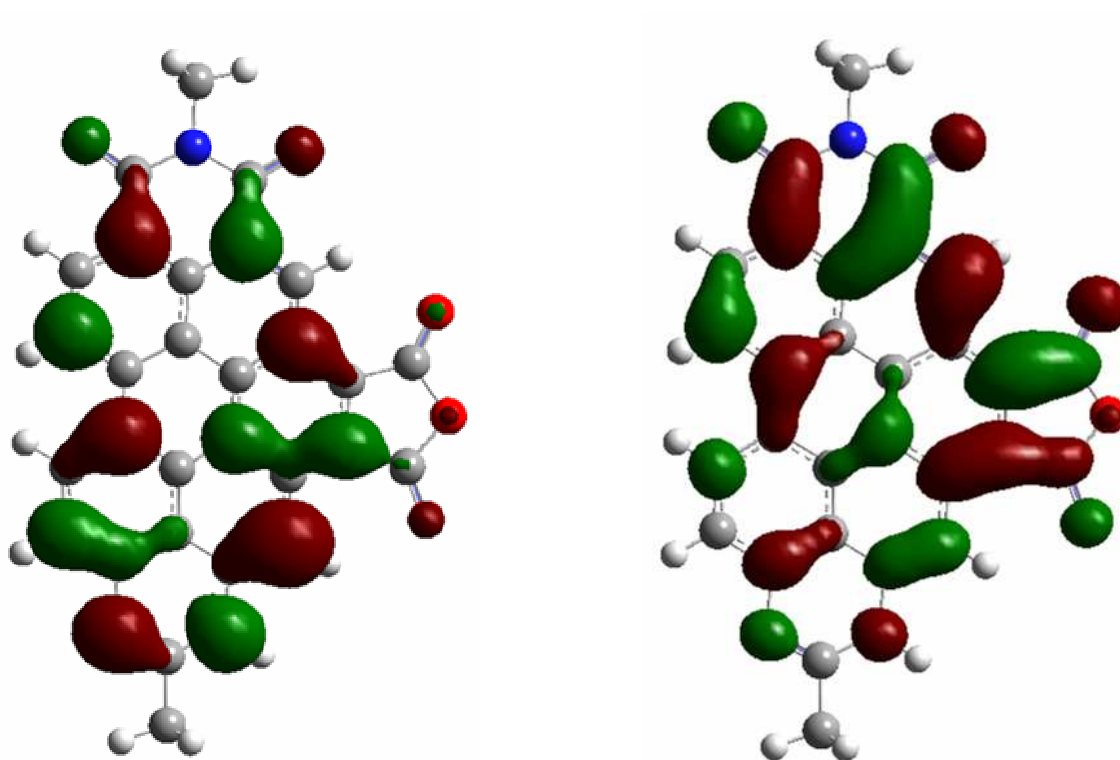


Abb. 57b: HOMO (links) und LUMO (rechts) des Methylderivats des Chromophors **67** (DFT-B3LYP).

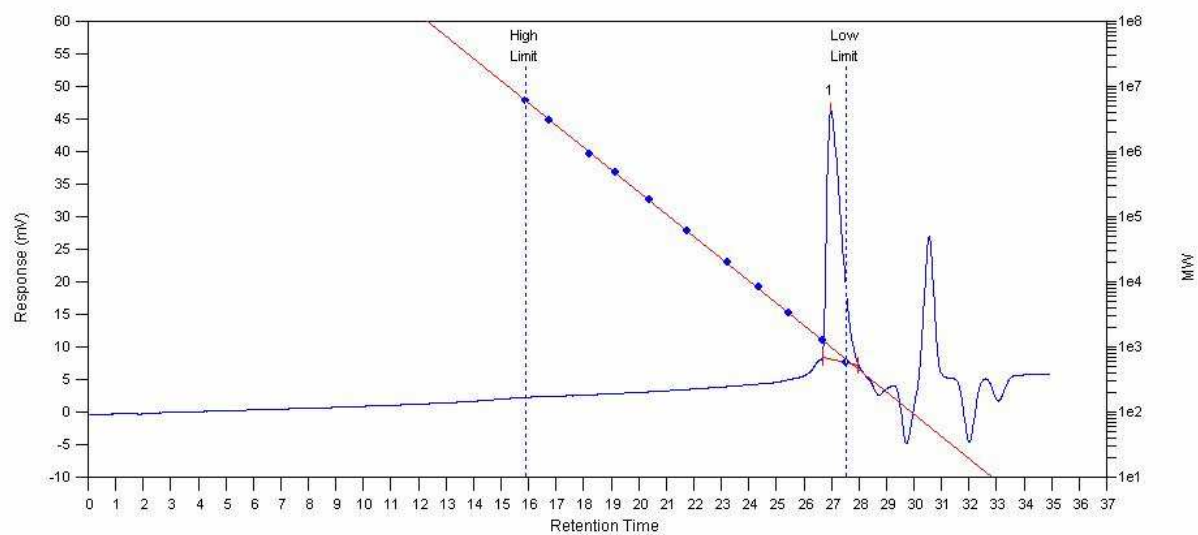


Abb. 57c: GPC-Messung von **67** ($M_n = 852$ g/mol, PD = 1.04).

B4.4.2 Katalytische Hydrierung des *peri*-Dinitrobenzo[ghi]perylene monoanhydrids **65**

Nachdem die eindeutige Darstellung des Diamins **66** mit den bisher angewendeten Reduktionsmethoden nicht gelungen ist, soll abschließend die Reduktion von **65** mittels katalytischer Hydrierung mit molekularem Wasserstoff durchgeführt werden.^[85] Dabei wird **65** in einem Stahlautoklaven in THF gelöst, mit einem Gemisch aus Palladium auf Kohle versetzt und 18 Stunden unter einer Wasserstoffdruckatmosphäre (80 bar) bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält auf diese Weise einen violetten Farbstoff mit orange-roter Fluoreszenz. Die Massenspektroskopie zeigt die Bildung des gewünschten Diamins **66**, welches im Vergleich zu den bisherigen Versuchen auch in der hochaufgelösten Masse nachgewiesen werden kann. Dieses entsteht jedoch nur in geringen Mengen. Als Hauptprodukt erhält man das Dihydroxylamin **68**, dessen Entstehung ebenfalls mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie belegt werden kann (siehe Abbildung 58). In Analogie zu den unter B4.4.1 beschriebenen Vorgängen erweist sich das Diamin **66** auch hier als sehr instabil und lässt sich bereits nach wenigen Stunden nicht mehr detektieren. Die Aufnahme eines aussagekräftigen ¹H-NMR-Spektrums gelingt analog zu B4.4.1 ebenfalls nicht. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 3201, 3326 und 3611 cm⁻¹ welche sich den (N-H)-bzw. (O-H)-Valenzschwingungen des Dihydroxylamins **68** zuordnen lassen.

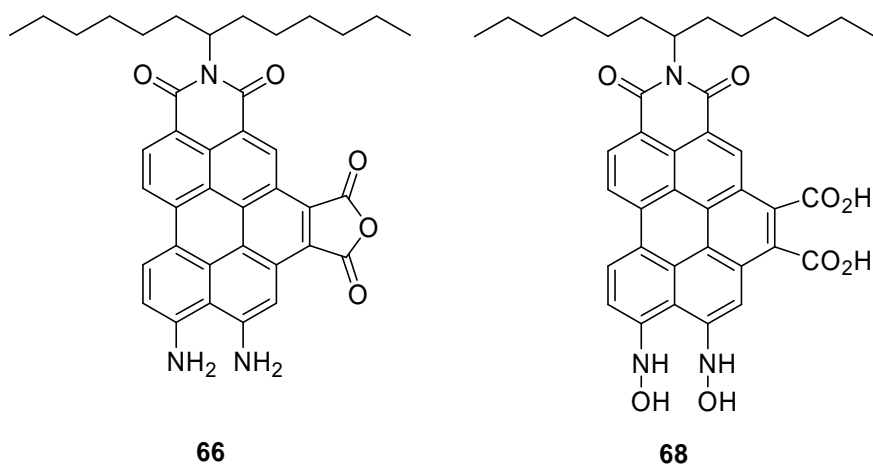
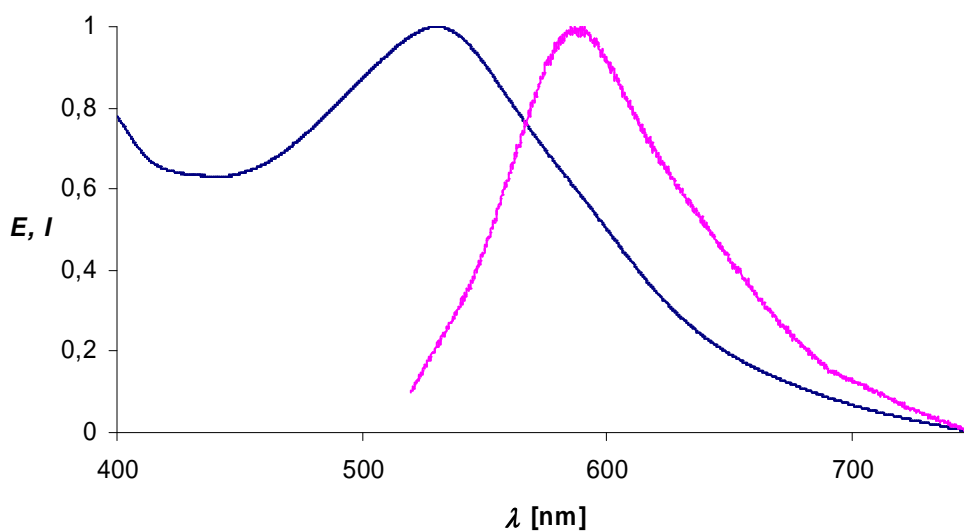


Abb. 58: Struktur des Diamins **66** und Dihydroxylamins **68**.



Lösungsmittel	$E_T(30)^8$	Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]	Stokes Shift [nm]
Toluol	33.9	500	569	69
CHCl ₃	39.1	530	590	60
EtOH	51.9	542	621	79

Abb. 59: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von **68** in CHCl₃ (oben) sowie spektroskopische Daten in verschiedenen Lösungsmitteln (unten).

Wie aus Abbildung 59 ersichtlich, sind sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum von **68** - ähnlich wie **67** - im Vergleich zu Edukt **65** deutlich bathochrom verschoben (siehe Abbildung 59). Darüber hinaus besitzt **68** ebenfalls eine positive Solvatochromie.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Bildung des Diamins **66** durch Reduktion der Dinitroverbindung zwar nachgewiesen werden kann, eine Aufreinigung bzw. Isolierung aufgrund der Instabilität von **66** bisher nicht gelungen ist. Bisher sind auch keine Perylenderivate mit einem derartigen Substitutionsmuster bekannt. Dennoch kann gezeigt werden, dass die Einführung starker Elektronendonoren zu einer signifikant bathochromen Verschiebung des Farbeindrucks führt.

⁸ Relative Polarität nach der $E_T(30)$ -Skala.^[84]

B5 Bichromophore auf Basis von angularen Benzoperylenbisimiden

Bichromophore Systeme fluoreszierender Verbindungen sind in den letzten Jahren verstärkt erforscht worden. Abhängig von der jeweiligen Orientierung der einzelnen Chromophore zueinander erhält man wertvolle Informationen in Bezug auf intramolekulare Energietransferprozesse wie beispielsweise den *Fluoreszenzresonanzenergietransfer* (FRET)^[38b] oder Elektronenübertragungsprozesse wie den *Single Electron Transfer* (SET).^[38c] Darüber hinaus finden Bichromophore Verwendung als Eichsubstanzen in der Fluoreszenzspektroskopie.^[38b] Dabei wurden eine Vielzahl verschiedenster Farbstoffsysteme wie z.B. Naphthaline^[86], Rhodamine^[87] oder Diketopyrrolopyrrole^[88] untersucht. Als eine besonders gut geeignete Substanzklasse erwiesen sich aufgrund hoher Photostabilität, Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten die Perylenfarbstoffe. Zunächst wurden identische Chromophore kovalent zu homogenen Systemen verknüpft, was unter anderem zu einer überproportionalen Zunahme der Extinktionskoeffizienten durch räumliche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophoren führte.^[89] Die ersten heterogenen perylenbasierten Bichromophore waren die 2001 von *Langhals* entwickelten Perylenbisimid-Benzoperylentrissimid-Bichromophore.^[38b]

B5.1 Perylenbisimid-Benzoperylentrissimid-Bichromophore

Abbildung 60 zeigt die allgemeine Struktur bisher bekannter Perylenbisimid-Benzoperylentrissimid-Bichromophore **69**.

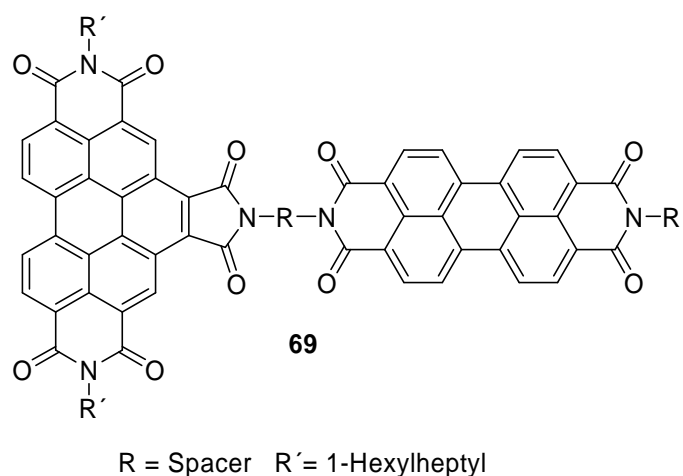


Abb. 60: Allgemeine Struktur von Perylenbisimid-Benzoperylentrissimid-Bichromophore.

Bei derartigen Verbindungen lässt sich im Allgemeinen selbst bei selektiver Anregung des hypsochromer absorbierenden Benzoperylentrismids lediglich die Fluoreszenz des bathochromer absorbierenden Perylenbisimids detektieren. Dies liegt daran, dass in einem FRET-Prozess sämtliche Fluoreszenz des als Donor fungierenden Benzoperylens von dem als Akzeptor wirkenden Perylenbisimid absorbiert wird, so dass lediglich die Fluoreszenz von Letzteren beobachtet werden kann. Durch die Variation des Spacers R kann aber die Natur und die Ausprägung der Energieübertragungsprozesse gesteuert werden. So führen beispielsweise elektronenreiche Spacer wie Biphenyle zu einem Absinken der Fluoreszenzquantenausbeute, da nun neben FRET- auch SET-Prozesse ausgehend vom Spacer in die Chromophore stattfinden.^[36,38c] Ebenso verhält es sich bei signifikanter Verlängerung des Abstands der Chromophore, was durch Insertion entsprechender Spacer erreicht werden kann,^[36,38c] sowie der Einführung sterisch anspruchsvoller Spacer mit aliphatischen Teilstrukturen.^[36,38c]

B5.2 Bichromophore angularer Benzoperylenbisimide mit Perylenbisimiden

Aus den in dieser Arbeit vorgestellten angularen Benzoperylenbisimide sollen im Folgenden ausgewählte Bichromophore synthetisiert werden. Dabei sollen heterogene Bichromophore angularer Benzoperylenbisimide mit Perylenbisimiden dargestellt werden und auf ihre spektroskopischen Eigenschaften insbesondere *Resonanzenergietransferprozesse* untersucht werden.

B5.2.1 Bichromophore mit aromatischen Spacern

Um die *Resonanzenergietransferprozesse* in Bichromophoren mit aromatischen Spacer zu untersuchen wird das Anhydrid **12** mit *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**70**) zum Bichromophor **71** umgesetzt (siehe Abbildung 61). Als am besten geeignete Synthesemethode erweist sich die mikrowellen-unterstützte Kondensation mit dem Lösungsmittel Chinolin. Dies liefert **71** in passablen Ausbeuten von ca. 50%. Die Kondensation in Chinolin durch konventionelle Wärmezufuhr über ein Ölbad, lieferte dagegen ebenso wie die Umsetzung in geschmolzenen Imidazol deutlich geringere Ausbeuten. Im Massenspektrum sieht man sowohl den Molekülpeak bei $m/z = 1300$ sowie die Abspaltungsprodukte der beiden Hexylheptylreste bei $m/z = 1118$ bzw. 936. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Methylgruppen des Spacerfragments in Form zweier Singulets bei 2.14 bzw. 2.26 ppm sowie die Methingruppen der beiden 1-Hexylheptylreste

als Multipletts bei 5.10 - 5.16 bzw. 5.23 - 5.31 ppm. Aufgrund der Methylgruppen des sterischen anspruchsvollen 2,3,5,6-Tetramethylphenyl-Spacers ist die Rotation der beiden chromophoren Einheiten behindert, was zu einer fixierten Anordnung der aromatischen Systeme der beiden Chromophore zueinander führt. Da das Spacerfragment orthogonal zu beiden Chromophoren orientiert ist, lassen sich elektronische Wechselwirkungen der Chromophore über das π -System ausschließen. Dies wurde bereits an einem analogen Bichromophor mit Benzoperylentrisimid gezeigt.^[36]

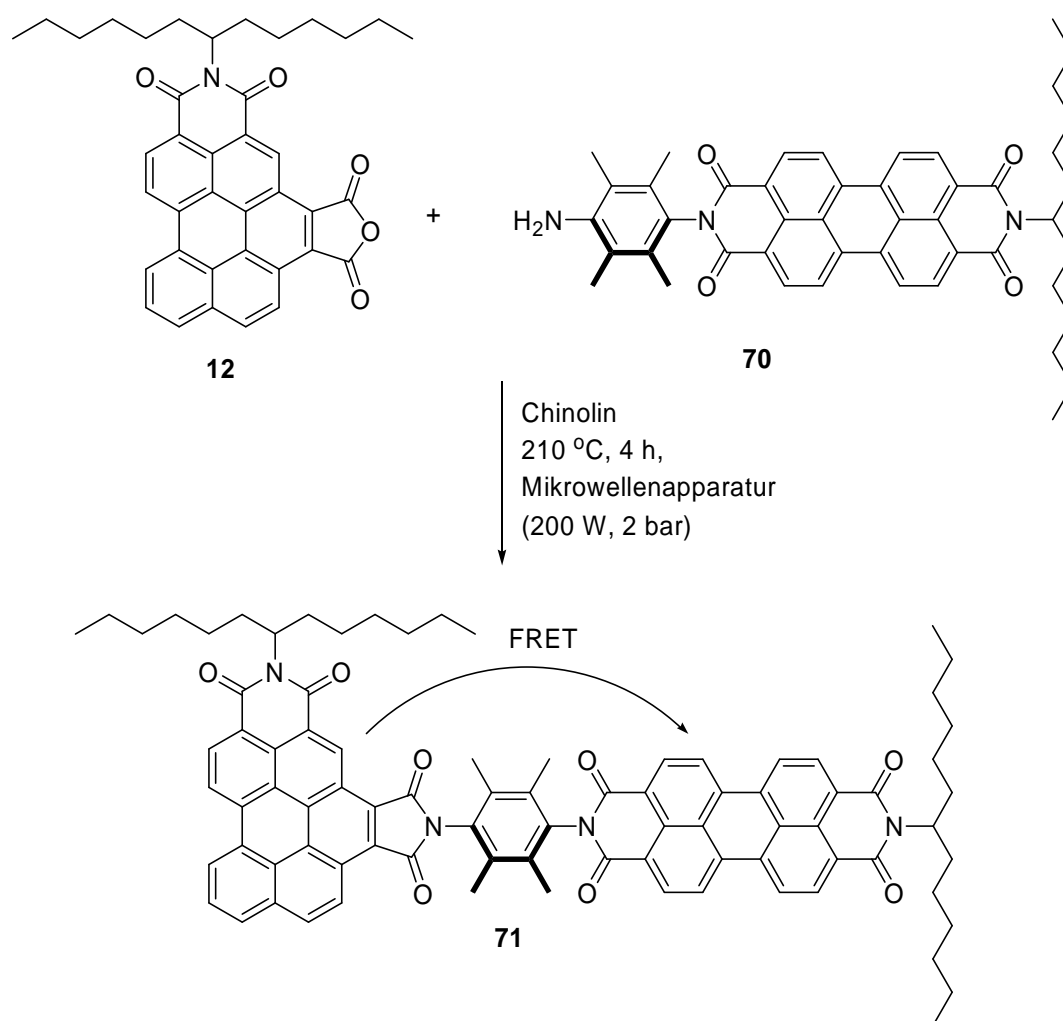


Abb. 61: Darstellung des Bichromophors **71**.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt sowohl die Absorptionsmaxima des Benzoperylen- als auch des Perylenbisimid was einer Superposition der beiden Einzelchromophore entspricht. Das Fluoreszenzspektrum weist jedoch selbst bei selektiver Anregung der Benzoperyleneinheit lediglich die Fluoreszenz des Perylenbisimids auf (siehe Abbildung 62). Dies lässt sich durch einen *Resonanzenergietransfer* ausgehend von Benzoperylenbisimid auf das Perylenbisimid

erklären. Aufgrund der nicht orthogonalen Anordnung der Übergangsdipolmomente der beteiligten Chromophore kann ein derartiger Energietransfer mit dem *Förster-Resonanzenergietransfer* erklärt werden. Dabei erfolgt der Energietransfer nach selektiver Anregung des hypsochromer absorbierenden Donors Benzoperylen über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf den bathochromer absorbierenden Akzeptor Perylenbisimid, welcher die transferierte Energie schließlich als Fluoreszenzlicht emittiert. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt selbst bei Anregung der Benzoperyleneinheit annähernd 100 %, obwohl die isolierten Benzoperyleneinheit lediglich mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 30 % emittieren. Dies spricht für einen sehr effizienten *Förster-Energie-Transfer*, der nicht nur mit der Fluoreszenz, sondern auch mit der spontanen Fluoreszenzdesaktivierung des Benzoperylen-Chromophors konkurrieren kann. Dies bestätigen auch photophysikalische Messungen. Demnach beträgt die Fluoreszenzlebensdauer in Dichlormethan bei Messung des Donorbande ($\lambda = 480 \text{ nm}$) $\leq 10 \text{ ps}$ und bei Messung an der Akzeptorbande ($\lambda = 570 \text{ nm}$) 3.7 ns . Damit besitzt der Energietransferprozess in **71** eine hohe Geschwindigkeitskonstante ($k_T \geq 10^{11} \text{ s}^{-1}$), die erfolgreich mit einer Fluoreszenzlebensdauer der Benzoperyleneinheit von konkurrieren kann ($\tau_D = 6.7 \text{ ns}$).^[90]

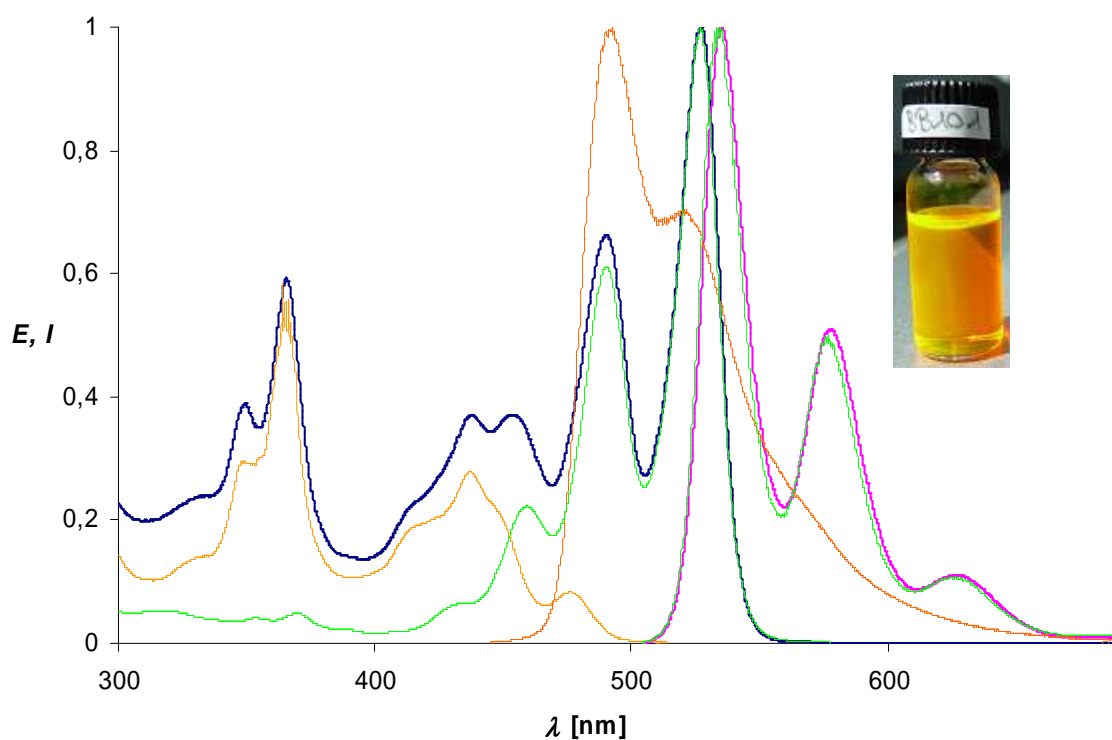


Abb. 62: UV/Vis-Absorptions- (blau)- und Fluoreszenzspektrum (magenta) des Bichromophors **71** im Vergleich zu den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **12** (orange) und **70** (grün).

Damit eignet sich der Bichromophor **71** hervorragend zum Einsatz in Fluoreszenzsolarkollektoren. Um die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von **71** diesbezüglich näher zu untersuchen wird **71** in einen polymerbasierter Fluoreszenzsolarkollektor eingebracht.^[65] Die Herstellung der Kollektoren erfolgt analog zu *B1.4.3* durch radikalische Polymerisation einer Lösung aus frisch destillierten Methylmethacrylat, welche **71** enthält. Man erhält so eine homogen mit **71** dotierte Platte aus Polymethylmethacrylat (PMMA). Abbildung 63 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines solchen PMMA-Fluoreszenzsolarkollektors.

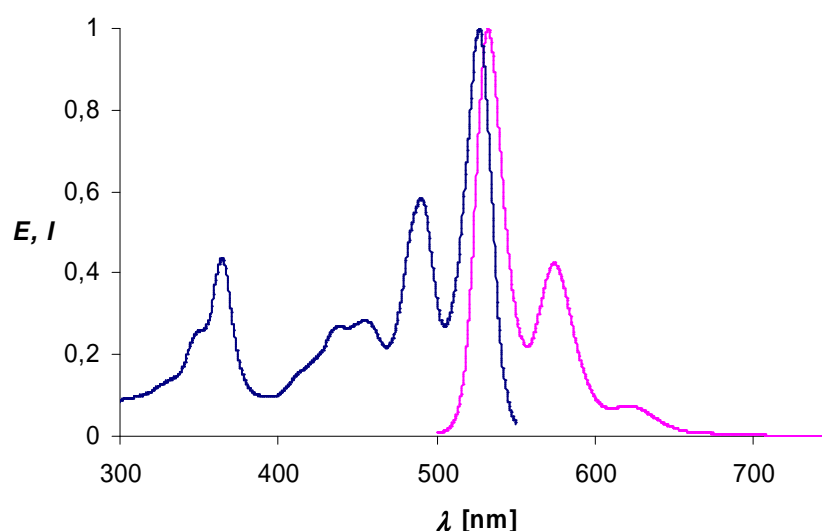


Abb. 63: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **71** in einem PMMA-Lumineszenzsolarkollektor.

Es zeigt sich, dass sowohl Absorption als auch Fluoreszenz auch in einer Polymermatrix stark ausgeprägt sind. Zudem erscheinen die Bandenformen- bzw. -intensitäten im Vergleich zum gelösten Zustand nicht wesentlich verändert. Dies ist von besonderer Bedeutung für solarenergetische Anwendungen der Bichromophors **71**.

Zur Überprüfung der Reaktivität der unter *B.1.3.2.2* hergestellten aminfunktionalisierten Benzoperylenbisimide wird der Bichromophor **73** mittels mikrowellenunterstützter Kondensation des Amin **33** mit *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**) dargestellt (siehe Abbildung 64). Die Nucleophilie von **33** ist im Vergleich zu **70** geringer. Das freie Elektronenpaar des Aminstickstoffs von **33** wechselwirkt stärker mit dem π -System des Phenylspacers als das mit elektronenschiebenden Methylgruppen substituierte Amin **70**. Diese vergleichsweise geringe Reaktivität wird durch längere Reaktionszeiten

kompensiert. Im Massenspektrum erhält man den Molekülpeak bei $m/z = 1243$ und die Signale der einfachen und zweifachen Abspaltung der *sec*-Alkylreste bei $m/z = 1061$ und 878 . Die Protonen des Phenylspacers sind im ^1H -NMR-Spektrum bei $6.71 - 6.82$ und $7.52 - 7.68$ ppm mit einer relativen Intensität von jeweils Zwei zu sehen. Das Absorptionsspektrum von **73** setzt sich additiv aus den Spektren der beteiligten Chromophore zusammen.

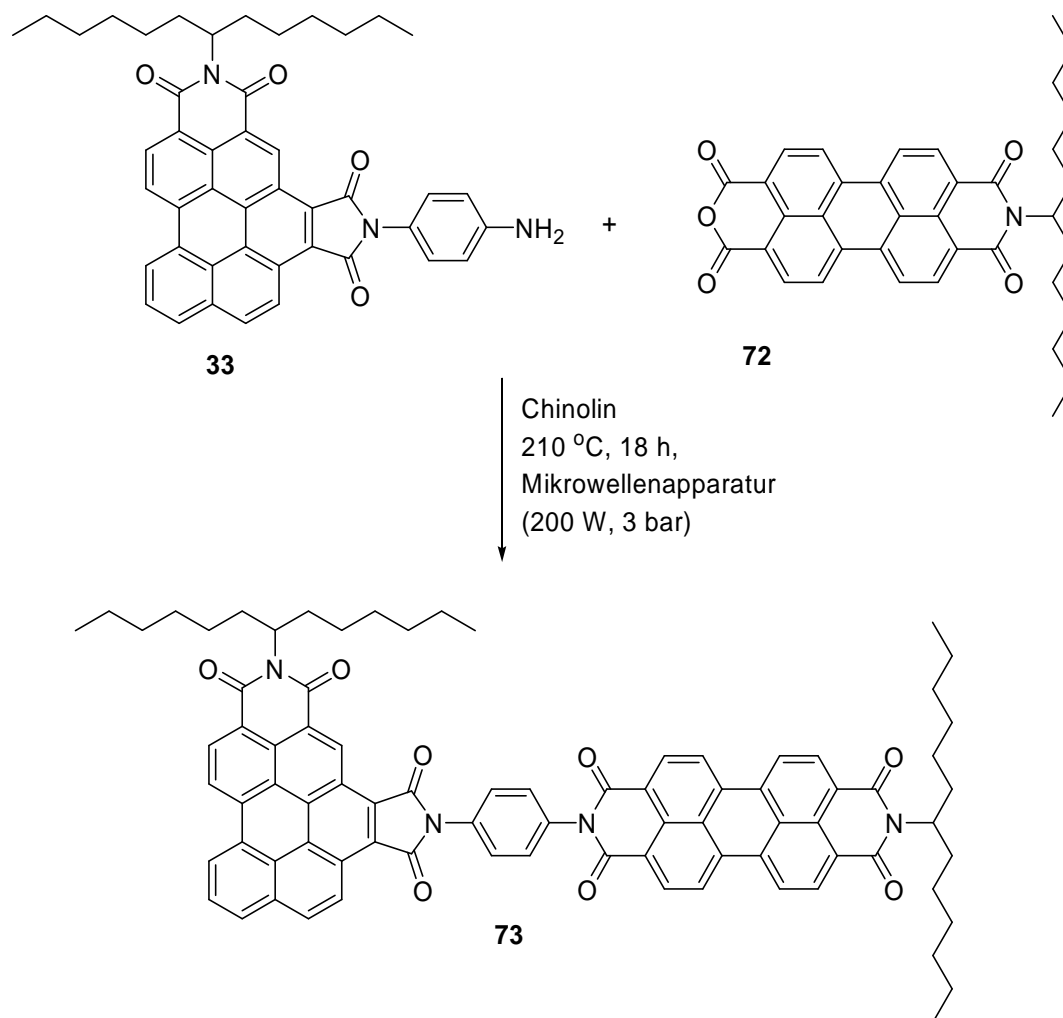


Abb. 64: Darstellung des Bichromophors **73**.

In Analogie zu **71** kann man auch bei **73** aufgrund von *Resonanzenergietransferprozessen* ausschließlich die Fluoreszenz des Perylenbisimids detektieren (siehe Abbildung 65). Mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 97 % bei selektiver Anregung der Benzoperyleneinheit ist **73** ergeben sich keine wesentlichen Veränderungen zum Bichromophor **71**. Im Gegensatz zu **71** ist aber die Rotation des Phenylspacers in **73** sterisch ungehindert, was zu einer variableren relativen Orientierung zwischen Spacer und den beteiligten Chromophoren führt. Die dadurch ermöglichte planare Anordnung aller beteiligten aromatischen Systeme führt zu

erhöhter Aggregationsbereitschaft, was sich anhand der schlechteren Löslichkeit von **73** im Vergleich zu **71** zeigt. Dieser Löslichkeitseffekt tritt auch schon bei entsprechenden Bichromophoren mit Benzoperylentrisimiden auf.^[91]

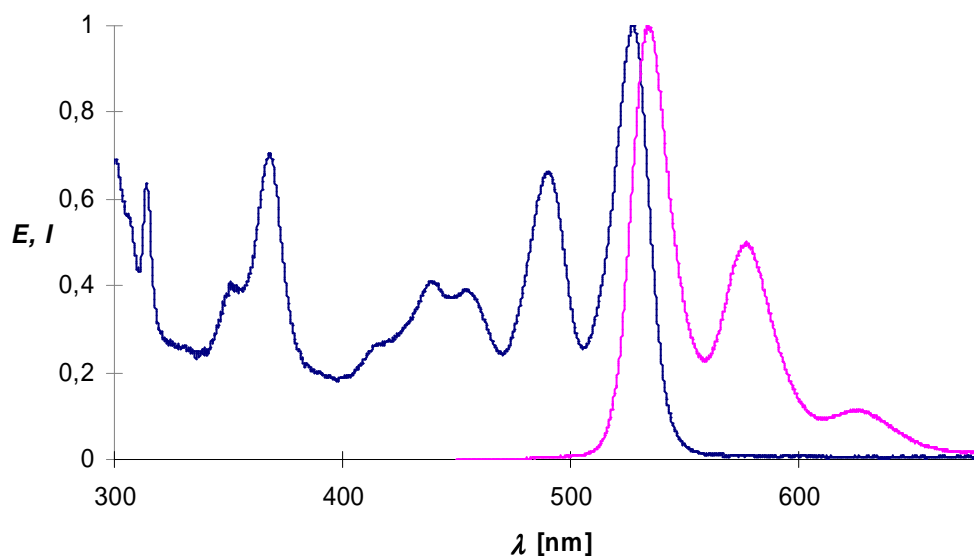
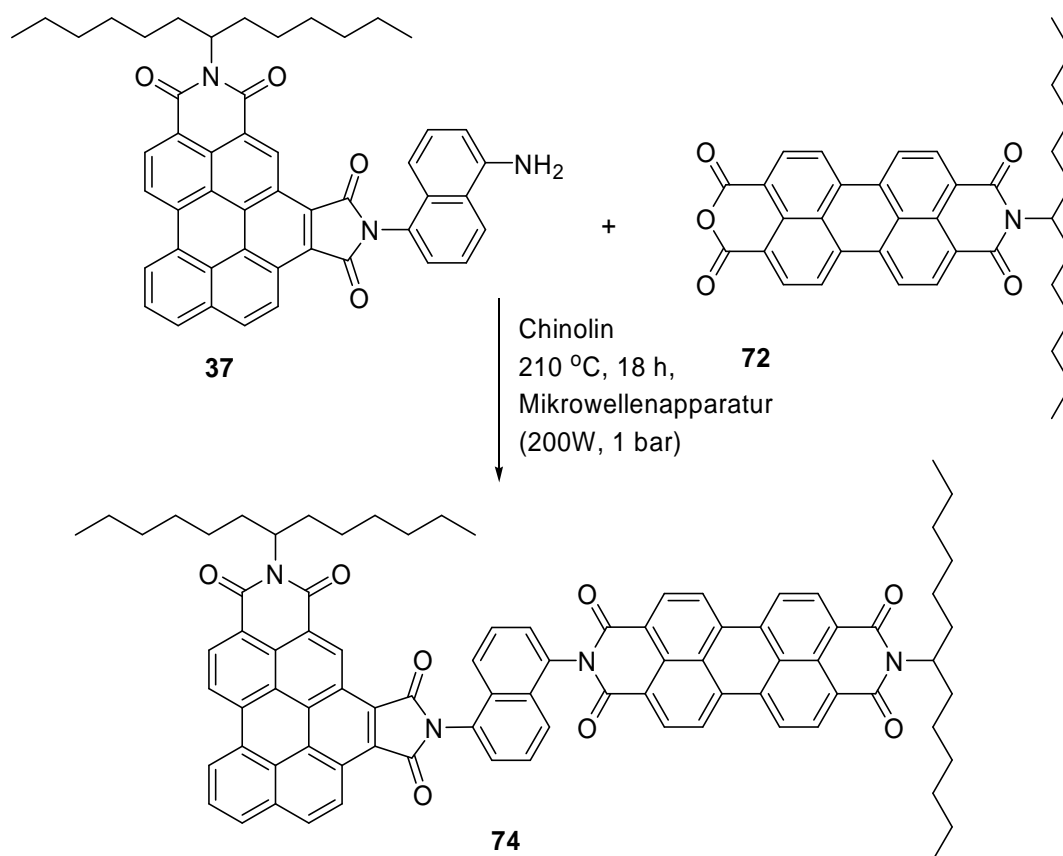


Abb. 65: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **73**.

A. Esterbauer konnte anhand von Bichromophoren aus Benzoperylentrisimiden mit Perylenbisimiden zeigen, dass die Vergrößerung des aromatischen Systems der Spacer im Falle elektronenreicher Biphenyle zu einer partiellen FRET-Desaktivierung führt.^[33] Grund hierfür sind SET-Prozesse ausgehend von der Biphenyleinheit in die beteiligten Chromophore. Es soll nun versucht werden einen Bichromophor mit Naphthylspacer zu synthetisieren um den Einfluss der Größe des aromatischen Systems des Spacer auf das spektroskopische Verhalten bezüglich des FRET-Übertrags der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit zu untersuchen. Durch Reaktion von **37** und **72** unter den bekannten Synthesebedingungen kann der bichromophore Farbstoff **74** nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten werden (siehe Abbildung 66). Die Bildung von **74** kann sowohl massenspektroskopisch als auch durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. So findet man den im Massenspektrum den Molekülpeak bei $m/z = 1294$ sowie im ^1H -NMR-Spektrum die Protonen des Naphthalins mit einer relativen Intensität von Sechs im Bereich von 7.56 – 8.03 ppm. Durch den Einsatz des Amins **37** als Racemat wird auch der Bichromophor **74** als Gemisch zweier Enantiomere erhalten. Ein CD-Spektrum der Substanz zeigt keinerlei Signale, weshalb man davon ausgehen kann, dass auch **74** - wie erwartet - als

Racemat vorliegt. Ein Trennungsversuch der beiden Enantiomere mittels chiraler Dünnschichtchromatographie gelingt nicht. Ein Einfluss auf die optischen Spektren ist trotz des Vorliegens als Racemat nicht zu erwarten. Dies belegen auch die Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Diese gleichen denen der bisher synthetisierten Bichromophore (siehe Abbildung 67). Das Absorptionsspektrum entspricht den Spektren der beiden Einzelchromophore und das Fluoreszenzspektrum zeigt unabhängig von der Anregungswellenlänge nur die Fluoreszenz der Perylenbisimideinheit. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei selektiver Anregung des Benzoperylens 96 %. Diese nahezu unverändert hohe Emission zeigt, dass die Vergrößerung des aromatischen Systems von Phenyl- zu Naphthylspacern keine Auswirkung auf die Effizienz des Resonanzenergietransfers hat. Als Resümee lässt sich feststellen, dass selbst bei der hier gegebenen, strukturbedingten zweidimensionale Separation der beiden Chromophore ein nahezu vollständiger interchromophorer Energietransfer erfolgt.



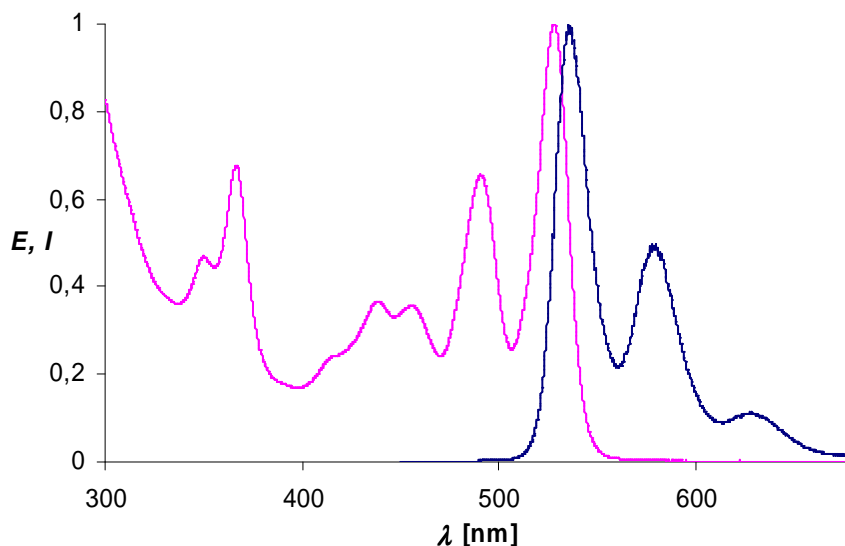


Abb. 66: Darstellung (oben) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (unten) von **74**.

B5.2.2 Bichromophore mit aliphatischen Spacern

M. Speckbacher synthetisierte 2001 den ethylverbrückten Farbstoff **75** aus Benzoperylen-trisimid und Perylenbisimid (siehe Abbildung 67). Diese Verbindung war der erste heterogene Perylen-Benzoperylen-Bichromophor und findet seitdem u.a. als Eichsubstanz für Fluoreszenzspektrometer sowie als Fluoreszenzstandard zur Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten Verwendung.^[38b]

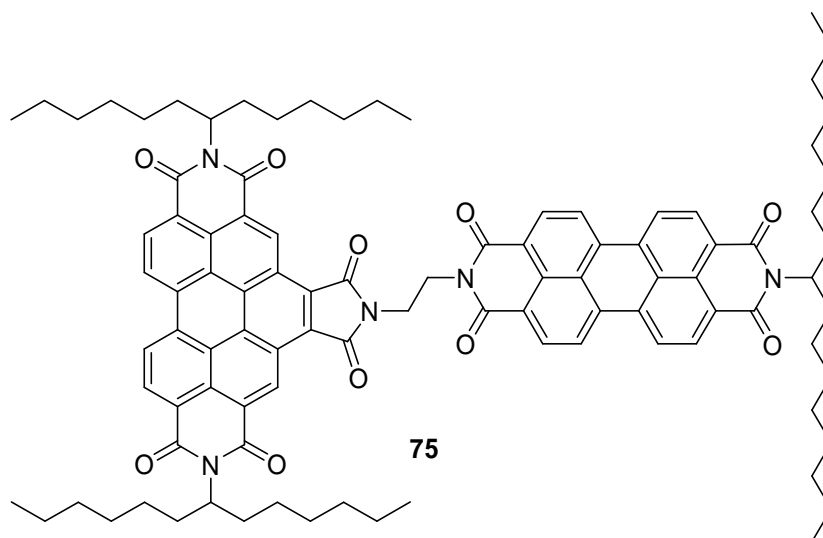


Abb. 67: Literaturbekannter Bichromophor **75**.^[38b]

Im Folgenden soll nun ein ethylverbrückter Bichromophor auf Basis angularer Benzoperylenbisimide hergestellt werden. Die Synthese der Verbindung **75** gelingt durch die S_N2 -Reaktion eines ethylbromidfunktionalisierten Perylenbisimids mit dem NH-Imid von Benzoperylentrisimid.^[38b] Dieser Syntheseweg ist bisher alternativlos, da weder das freie Ethylaminderivat von Benzoperylentrisimid **5** noch von Perylenbisimid **1** bekannt ist. Eine Umsetzung via Kondensationsreaktion wurde deshalb bisher nicht in Betracht gezogen. Im Gegensatz dazu gelingt die Darstellung des ethylaminfunktionalisierten Benzoperylentrisimids **32** ohne Probleme (vgl. B1.3.2.2). Der Bichromophor **76** kann so in bekannter Weise via mikrowellenunterstützter Kondensationsreaktion von **32** mit dem Anhydrid **72** in moderaten Ausbeuten erhalten werden (siehe Abbildung 68). Farbstoff **76** ist aufgrund fehlender löslichkeitssteigernder Substituenten im Spacerfragment nur mäßig in organischen Lösungsmitteln löslich. Der Vergleich mit einer entsprechenden S_N2 -Umsetzung zeigt, dass **75** via Kondensationsreaktionen in deutlich weniger Syntheseschritten zugänglich ist. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 1196$. Die Fragmente der einfachen bzw. zweifachen Abspaltung der *sec*-Alkylreste erscheinen bei $m/z = 1012$ und $m/z = 832$. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Protonen des Ethylspacers als Multipletts bei 3.54 – 3.74 und 3.96 – 4.10 ppm zu sehen.

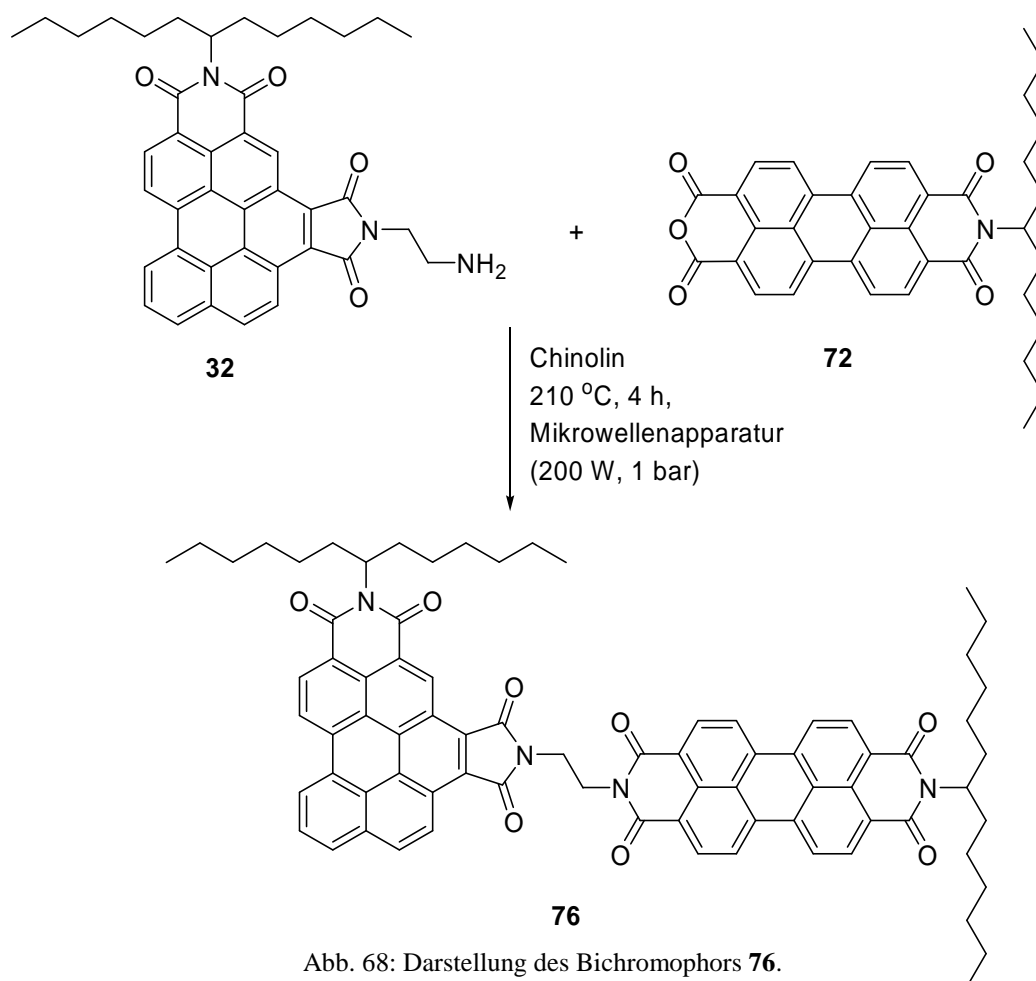


Abb. 68: Darstellung des Bichromophors **76**.

UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum entsprechen den bisher beschriebenen bichromophoren Systemen (siehe Abbildung 69). Dies belegt, dass auch mit aliphatischen Spacern ein Energietransfer nach dem FRET-Mechanismus vom Benzoperylenbisimid in das Perylenbisimid stattfindet. Die relative Ausrichtung der Chromophore zueinander besitzt deutlich mehr Freiheitsgrade, da Rotationen um die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des Ethylspacers prinzipiell möglich sein sollten. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt selbst bei selektiver Anregung der Benzoperyleneinheit 97 %. Ähnlich wie in **75** lässt sich somit fast die komplette Anregungsenergie des Donors Benzoperylens auf den Akzeptor Perylenbisimid übertragen.

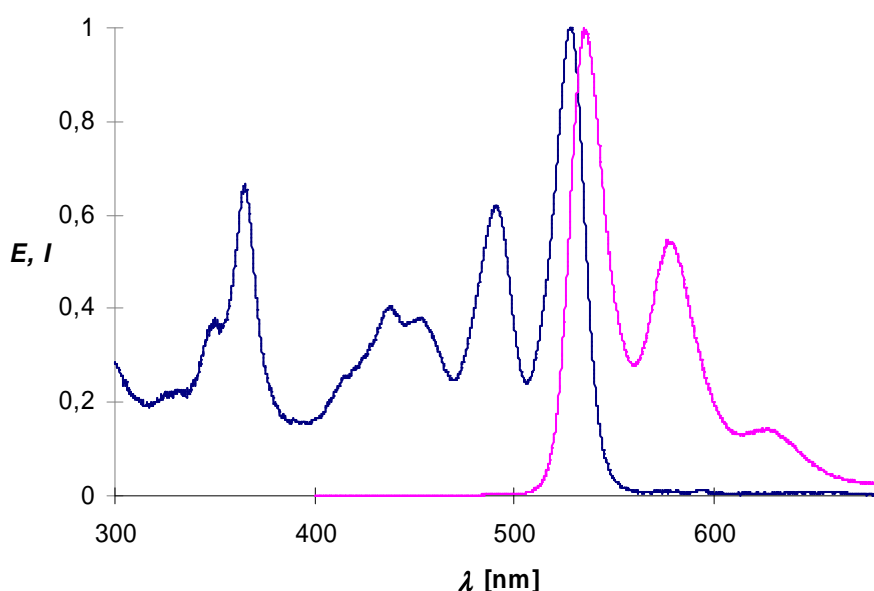
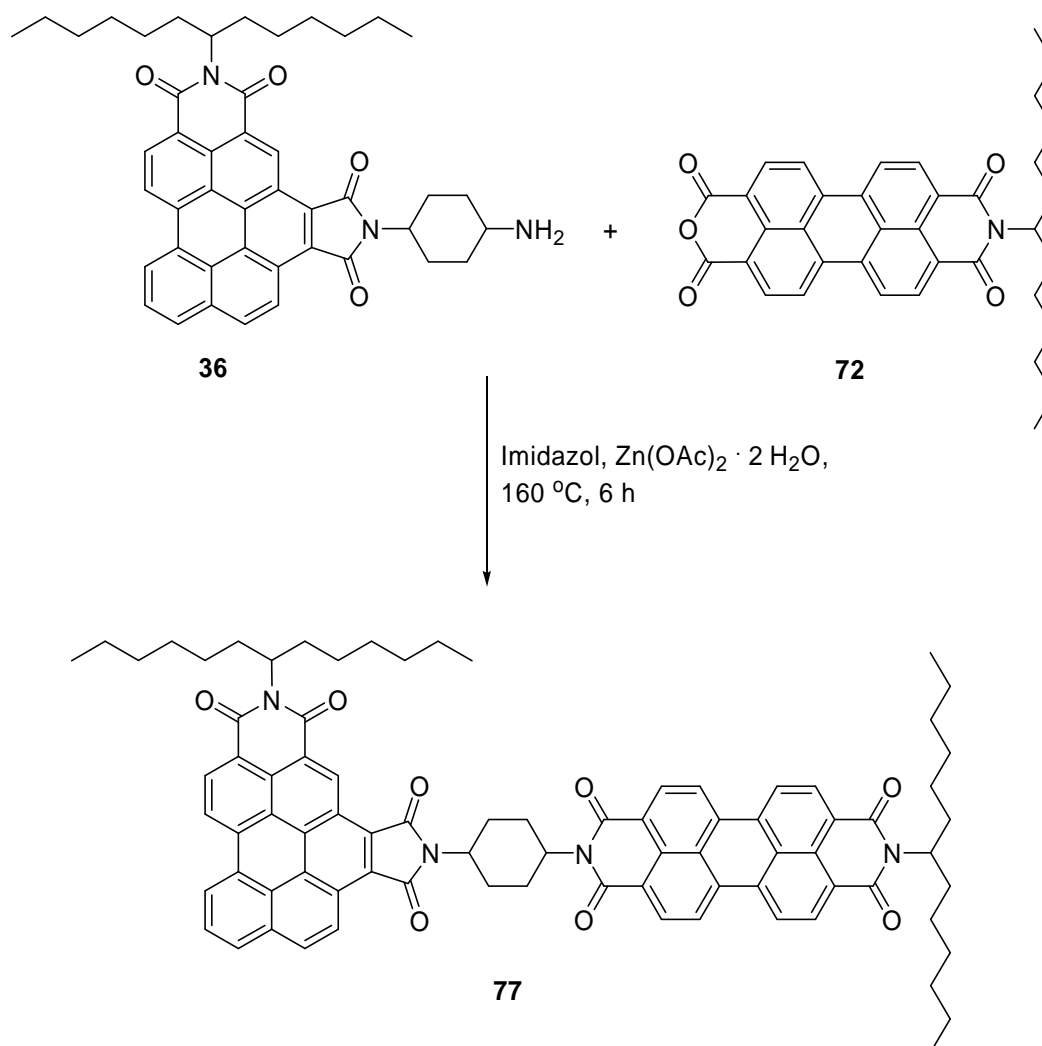


Abb. 69: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **76**.

Durch die Einführung eines cyclischen aliphatischen Spacers soll sowohl der Einfluss der aliphatischen Kettenverlängerung als auch der Cyclisierung untersucht werden. Um zudem einen Vergleich zwischen aromatischen und aliphatischen Systemen zu erhalten erfolgt die Darstellung des Farbstoffs **77** durch Kondensation des cyclohexylfunktionalisierten Amins **36** mit dem Anhydrid **72** (siehe Abbildung 70 oben). Cyclohexylspacer wurden bereits zur Untersuchung intramolekulerer Energietransferprozesse bei bichromophoren Systemen zwischen Porphyrinen und Flavinen^[92] sowie bei Trichromophoren aus Naphthalinbisimiden und Tetrathiofulvalenen eingesetzt.^[93] Cyclohexylverbrückte, multichromophore Systemen auf Perylenbasis sind jedoch bisher nicht bekannt. Erstaunlicherweise führt eine

Mikrowellenreaktion unter Verwendung des Lösungsmittels Chinolin zu keiner Produktbildung. Erst die Umsetzung der Reaktanden in geschmolzenem Imidazol und katalytischen Zusatz von $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Dihydrat ermöglicht Bildung des Bichromophors **77** mit einem *trans*-Cyclohexylspacer in mäßigen Ausbeuten. Das Massenspektrum zeigt den Produktpeak bei $m/z = 1250$ und die Fragmente nach ein- bzw. zweifacher Abspaltung der Alkylketten bei $m/z = 1068$ bzw. 885. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die beiden Methinprotonen des Cyclohexyls in Form zweier Multipletts von 3.61-3.68 bzw. 3.99- 4.07 ppm. Die Aufnahme eines aussagekräftigen ^{13}C -NMR-Spektrums gelingt aus Löslichkeitsgründen nicht. Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **77** stehen im Einklang mit den bisherigen Bichromophoren (siehe Abbildung 70 unten). Da auch die Fluoreszenzquantenausbeute unabhängig von der Anregungswellenlänge annähernd 100 % beträgt, hat die Cyclisierung aliphatischer Spacerfragmente keinen Einfluss auf Energieübertragungsprozesse. Auch im Vergleich zu Verbindung **73**, welche als aromatisches Äquivalent von **77** gesehen werden kann, sind keine Unterschiede bezüglich der spektroskopischen Eigenschaften festzustellen.



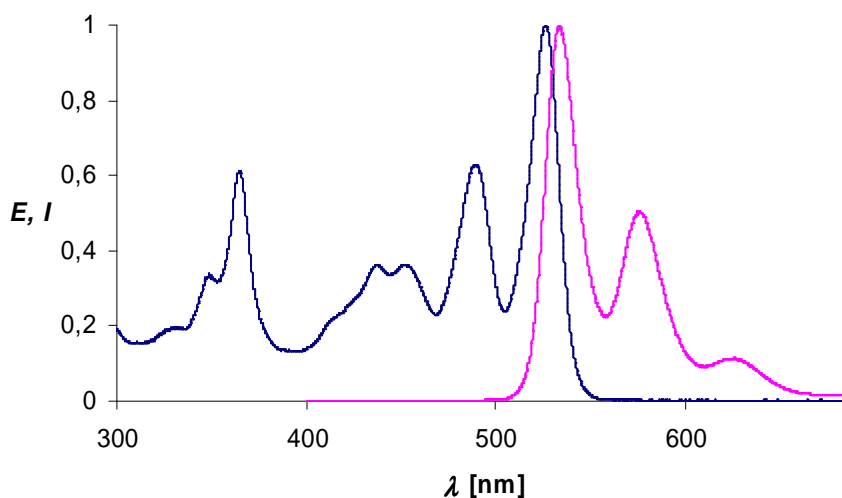
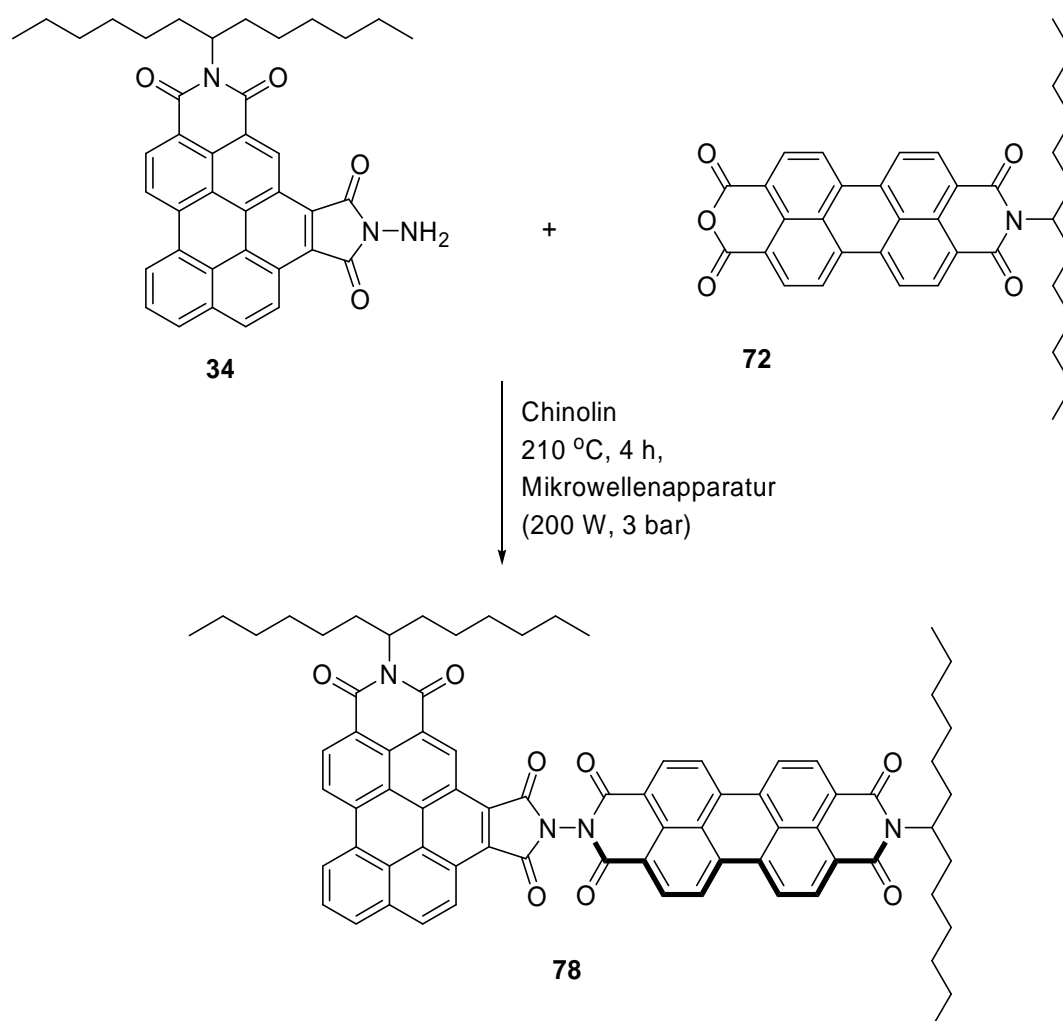


Abb. 70: Darstellung (oben) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (unten) von **77**.

B5.2.3 Direkt verknüpfter Bichromophor

Wie vorstehend erörtert wird der *Resonanzenergietransfer* im Rahmen der hier vorgestellten Bichromophore **71** und **73-77** weder von deren Geometrie noch deren Elektronik der verwendeten Spacer wesentlich beeinflusst. Ein beide Farbstoffe direkt verknüpfender Bichromophor **78** erzeugt einen minimalen Interchromophor-Abstand und soll abklären, inwiefern sich das Fehlen eines Spacers auf die spektroskopischen Eigenschaften von Benzperylenbisimid-Perylenbisimid-Bichromophoren auswirkt. Hierbei konnte bereits anhand eines analogen Bichromophors mit Benzoperylenbisimid **5** gezeigt werden, dass trotz der räumlichen Nähe der beteiligten Chromophore weiterhin eine Energieübertragung nach dem FRET-Mechanismus stattfindet.^[33] Dies lässt sich mit der orthogonalen Anordnung der aromatischen Ebenen der Einzelchromophore begründen. Durch diese Anordnung werden die interchromophoren sterischen Wechselwirkungen der Einzelchromophore minimiert, wodurch sich andere Übertragungsmechanismen ausschließen lassen. Durch eine mikrowellenunterstützte Kondensationsreaktion des Amins **34** mit dem Anhydrid **72** kann der Bichromophor **78** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in passablen Ausbeuten als intensiv roter Feststoff erhalten werden (siehe Abbildung 71 oben). Die Löslichkeit ist besser als die der zuvor dargestellten Verbindungen **75-77** und vergleichbar mit der des Bichromophors **71**. Die fixierte orthogonale Orientierung behindert demzufolge offensichtlich die Aggregation der Bichromophore **71** und **78**. Das ¹H-NMR-Spektrum setzt sich nahezu identisch aus den Spektren der entsprechenden Einzelchromophore zusammen. Lediglich das Signal der NH₂-Gruppe von **34** ist erwartungsgemäß nicht mehr zu sehen. Die Bildung eines bichromophoren Systems beweist die Massenspektrometrie. Dort lässt sich unter anderem der

Molekülpeak von **78** bei $m/z = 1167$ sowie die Abspaltung einer bzw. zweier sekundären Alkylketten bei $m/z = 985$ bzw. 803 erkennen. Das Absorptionsspektrum von **78** ist eine Überlagerung der Spektren der eingesetzten Edukte und im Fluoreszenzspektrum lässt sich unabhängig von der Anregungswellenlänge nur die Fluoreszenz des Perylenbisimidteil detektieren (siehe Abbildung 71 unten). In Kombination mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 97 % bei Anregung des Benzoperylenteils lässt sich erkennen, dass analog den bisherigen Bichromophoren die Energie über einen FRET-Mechanismus übertragen werden muss. Andere Energieübertragungsmechanismen wie der *Dexter-Energieübertragungsmechanismus*^[94] setzen einen räumlichen Überlapp der beteiligten π -Orbitale der Chromophore voraus, welcher jedoch aufgrund der orthogonale Orientierung der beteiligten aromatischen Systeme nicht möglich ist.



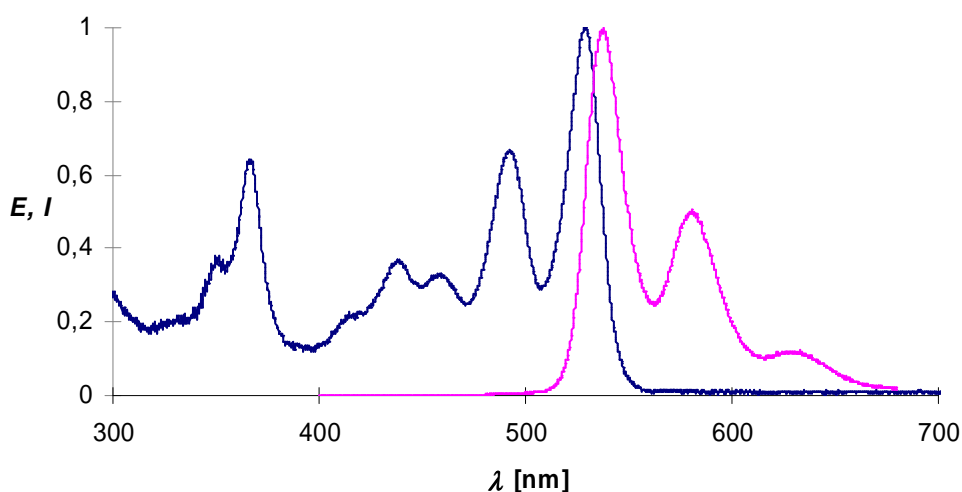


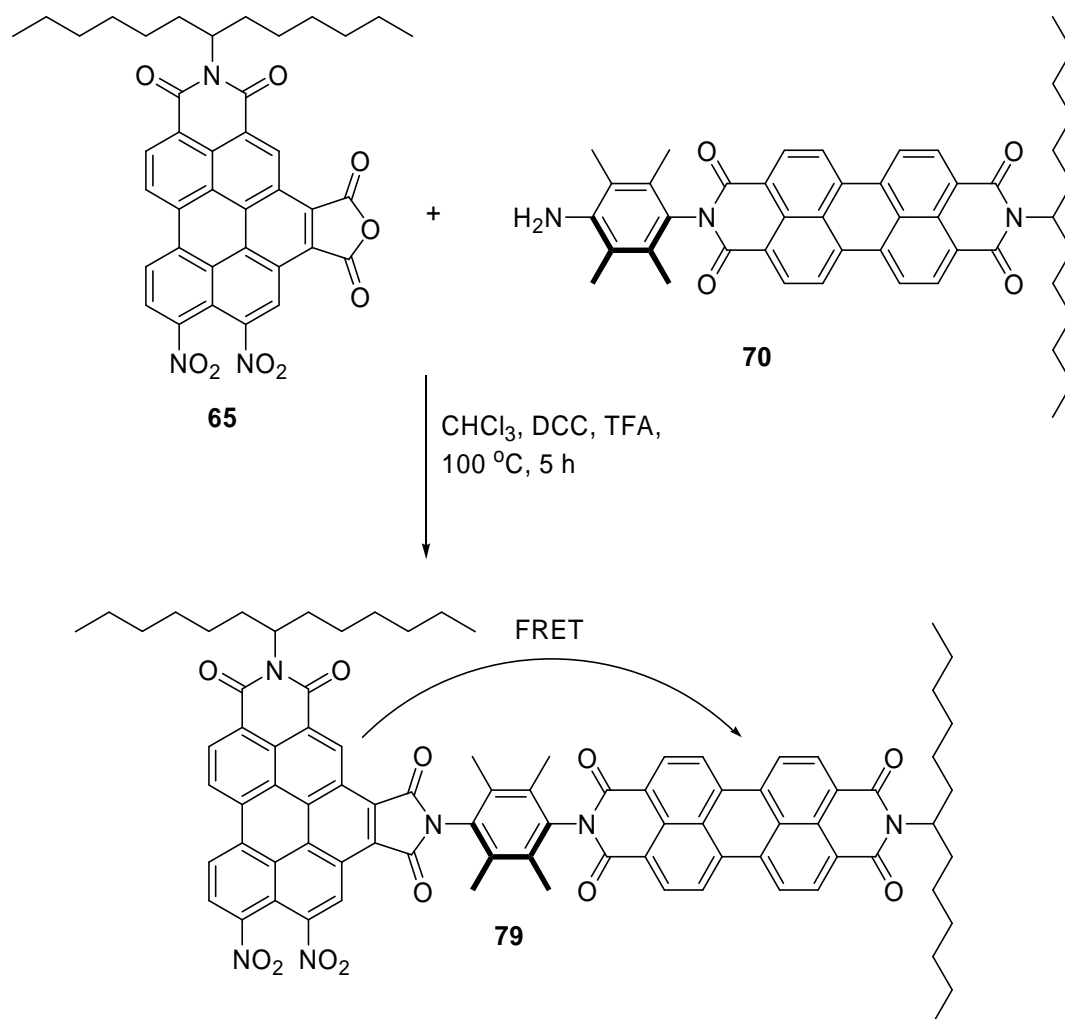
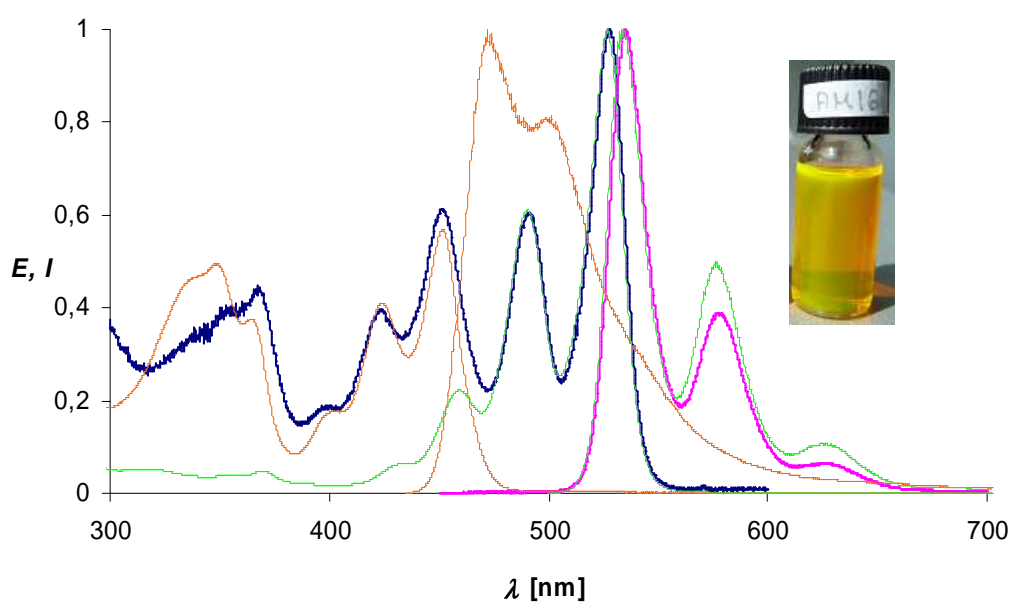
Abb. 71: Darstellung (oben) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (unten) von **78**.

B5.2.4 Bichromophore *peri*-disubstituierter angularer Benzo[ghi]perylenebisimide

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zwischen angularen Benzoperylenbisimiden und Benzoperylen-trisimiden resultieren ähnliche spektroskopische Eigenschaften der jeweiligen bichromophoren Verbindungen mit Perylenbisimiden, vor allem in Bezug auf *Energietransferprozesse*. Angularer Benzoperylenbisimide bieten allerdings die präperativ und spektroskopisch sehr interessante Option einer Funktionalisierung an den *peri*-Positionen des Benzoperylenkerns. Bei Benzoperylen-trisimiden sind die *peri*-Positionen bereits durch Carbonsäureimidfunktionen besetzt, so dass eine Funktionalisierung dort nicht möglich ist. Die erfolgreiche Kernsubstitution angularer Benzoperylen-spezies konnte dagegen bereits in Kapitel B4 vorgestellt werden. Dabei erweisen sich *peri*-disubstituierte Benzoperylene als geeignete Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen, da hierbei im Gegensatz zur Monosubstitution die Bildung präperativ schwer zu trennenden Regioisomerengemische verhindert werden kann. Die Darstellung *peri*-disubstituierter Benzoperylenbisimid-Perylenbisimid-Bichromophore eröffnet bei geeigneter Substitution die prinzipielle Möglichkeit zur weiteren Umsetzung der entstehenden Verbindungen zu multichromophoren Systemen oder die gezielte Einführung benötigter Funktionalitäten.

B5.2.4.1 Akzeptorsubstituierter Bichromophor

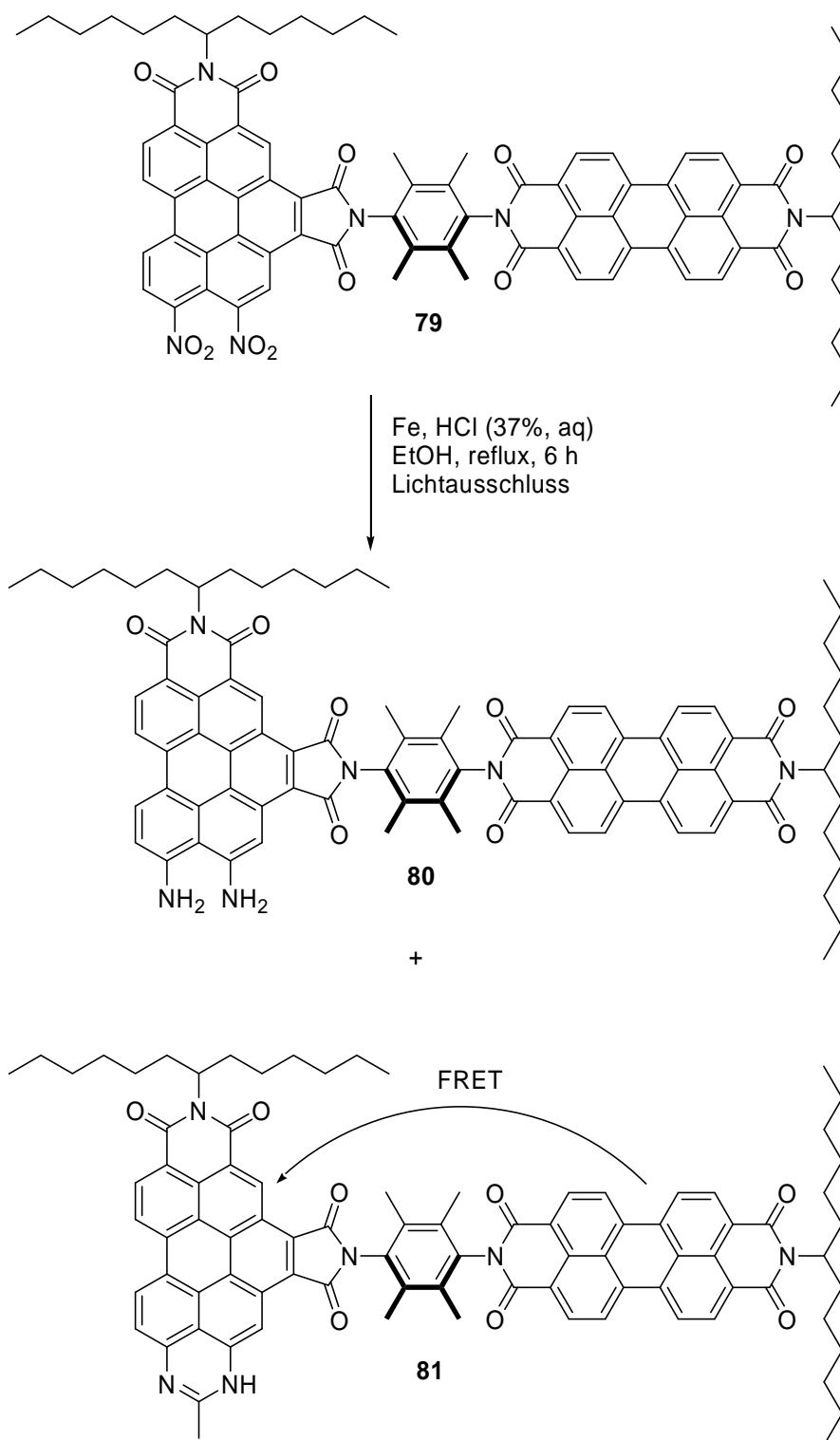
Der unter B4.3.2 dargestellte *peri*-dinitrierte Benzoperylenfarbstoff **65** sowie das Amin **70** stellen optimale Edukte für die Darstellung eines akzeptorsubstituierten Bichromophors dar. Zunächst sollen die optimalen Reaktionsbedingungen für die Umsetzung mit dem Perylenbisimid **70** evaluiert werden. Dazu löst man **65** und **70** in Chinolin und lässt die Reaktionslösung unter Mikrowellenbestrahlung bei 210 °C reagieren. Dies führte jedoch nur zur Bildung von Spuren des gewünschten Bichromophors **79**. Erst eine säurekatalytische Kondensation mit TFA und Aktivierung der Carbonylgruppen mit DCC liefert **79** in moderaten Ausbeuten (siehe Abbildung 72). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung kann der Bichromophor **79** in elementaranalysenreiner Form als roter Feststoff isoliert werden. Das Massenspektrum belegt die Bildung von **79** durch den Molekülpeak bei $m/z = 1390$. Im ^1H -NMR-Spektrum sieht man zwei signifikant tieffeldverschobene Singulets bei 10.32 und 10.61 ppm. Diese lassen sich analog zu **65** den beiden isolierten aromatischen Protonen des Benzoperylenteils zuweisen. Die Zuordnung der beiden Singulets gelingt durch HMBC-NMR-Spektren und verhält sich wie im Falle von **65** (siehe B4.3.2). Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die charakteristischen Signale der beiden direkt an die Nitrogruppen gebundenen Kohlenstoffe bei 146.0 bzw. 147.3 ppm. Zwei intensive IR-Absorptionen bei 1325 bzw. 1542 cm^{-1} kann den (N=O)-Valenzschwingungen der beiden Nitrogruppen zugeordnet werden. Das UV/Vis-Spektrum enthält erwartungsgemäß sämtliche Absorptionsbanden der beiden Einzelchromophore. Dagegen liefert Fluoreszenzspektrum auch bei selektiver Anregung des Benzoperylenteils ausschließlich die Fluoreszenz des Perylenteils, wobei die beiden langwelligen Absorptionsbanden etwas weniger intensiv emittieren als entsprechende Perylenbisimide (siehe Abbildung 73). Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei Anregung des Benzoperylens 97 % und bei Anregung des Perylenbisimids 99 %. Dies überrascht, da die Fluoreszenzquantenausbeute von **65** lediglich 12 % beträgt. Dies zeigt, dass es sich um einen sehr schnellen Energietransfer handeln muss, welcher mit der Fluoreszenzlebensdauer der Benzoperyleneinheit konkurrieren kann. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Einführung starker Elektronenakzeptoren den Energietransfer nicht beeinträchtigt, so dass es auch im Falle von **79** ein *Resonanzenergietransfer* nach dem Förstermechanismus vorliegt.

Abb. 72: Darstellung des Bichromophors **79**.Abb. 73: Absorptions- (blau)- und Fluoreszenzspektrum (magenta) des Bichromophors **79** im Vergleich zu den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **65** (orange) und **70** (grün).

B5.2.4.2 Donorsubstituierter Bichromophor

Die Darstellung donorsubstituierter Bichromophore aus Benzoperylenbisimiden und Perylenbisimiden eröffnet erstmals die Möglichkeit, bei Benzoperylen-Perylenbisimid-Bichromophoren Donor und Akzeptorfunktion in intramolekularen *Energietransferprozessen* umzukehren. Wie bereits unter B4.4 beschrieben, führt die Einführung starker Elektronendonoren in angulare Benzoperylenderivate zu einer enormen bathochromen Verschiebung des Absorptionsbereichs. Diese sollte theoretisch ausreichend sein, damit die Benzoperyleneinheit in Bichromophoren mit Perylenbisimiden als Akzeptor fungieren kann. Durch Umsetzung der unter B4.4 erzeugten Verbindungen soll dies nun experimentell überprüft werden. Zunächst wird versucht, das unter B4.4 synthetisierte donorsubstituierte Benzoperylenderivat **67** durch Kondensationsreaktion mit dem Amin **70** umzusetzen. Die Lichtabsorption des Amidins **67** ist im Vergleich zum unsubstituierten Anhydrid **12** sehr stark bathochrom verschoben, so dass **67** als violette Verbindung erscheint. Leider erweist sich **67** als resistent gegen jegliche Art der Kondensationschemie, so dass eine Darstellung donorsubstituierter Bichromophore über diesen Weg nicht gelingt. Um dennoch einen Zugang zu donorsubstituierten Bichromophoren zu erhalten, wird der neu entwickelte und präperativ gut zugängliche dinitrosubstituierte Bichromophor **79** reduziert (siehe Abbildung 74).

Zunächst wird **79** in Analogie zu B4.4 mittels der *Bechamp-Reduktion* unter Lichtausschluss in ethanolischer Lösung mit Eisenstaub und konzentrierter Salzsäure umgesetzt. Dabei soll abgeklärt werden, ob das bei der Reduktion von **79** entstehenden Diamins ebenso instabil ist, wie das, bei der Reduktion des dinitrosubstituierten Chromophors **65** gebildete Diamin **66**. Tatsächlich verhalten sich beide Reaktionen identisch. Bereits kurze Zeit nach Erreichen der Reaktionstemperatur verfärbt sich die Reaktionslösung von Orange nach Rotviolett. Nach Beendigung der Reaktion lässt sich das Diamin **80** zusammen mit dem Amidin **81** massenspektroskopisch nachweisen. Bereits wenige Stunden später lässt sich jedoch kein **80** mehr detektieren. In Analogie zu den Vorgängen im Falle des entsprechenden monochromophoren Diamins **66** kann man auch hier eine Umwandlung von **80** in **81** annehmen. Die Bildung des Amidins **81** ausgehend von **79** bzw. **80** sollte analog zur unter B.4.4.1 detailliert beschriebenen Bildung des Amidins **67** ablaufen.

Abb. 74: *Bechamp*-Reduktion des Bichromophors **79**.

Die Isolierung von **81** erfolgt säulenchromatographisch und liefert **81** als violetten Feststoff. Die Aufnahme aussagekräftiger NMR-Spektren gelingt analog **67** nicht. Das IR-Spektrum von **81** zeigt zwei Banden im Bereich der amidinischen (N-H)-Valenzschwingung bei 3186 und 3359 cm^{-1} sowie eine im Vergleich zum unsubstituierten Bichromophor **71** zusätzliche

Absorptionsbande bei 1700 cm^{-1} , welche der amidinischen (C=N)-Valenzschwingung zugeschrieben werden kann. Abbildung 75 zeigt das UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **81**.

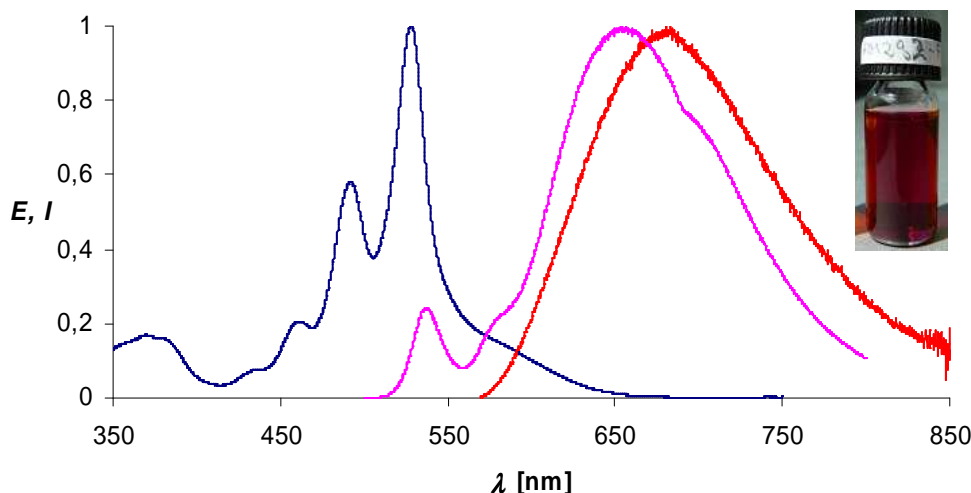


Abb. 75: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 490\text{ nm}$; rot = $\lambda_{\text{ex}} = 560\text{ nm}$) von **81**.

Man erkennt im UV/Vis-Spektrum drei signifikante Absorptionbanden bei 457.8, 490.0 und 527.6 nm, welche dem Perylenbisimidteil von **81** zugeordnet werden können. Eine weitere stark verbreiterte Bande bei ca. 560 nm entspricht der Absorption des donorsubstituierten Benzoperylenteils. Während also das Absorptionsspektrum im Wesentlichen eine Überlagerung der Absorption beider Einzelchromophore darstellt, ist im Fluoreszenzspektrum selbst bei Anregung des Perylenbisimids bei 490 nm fast ausschließlich eine Emission bei ca. 660 nm zu sehen. Die schwache Absorptionsbande bei ca. 537 nm wird nicht vom Perylenbisimidteil des Bichromophors **81** verursacht, sondern ist eine säulenchromatographisch nicht abtrennbare Verunreinigung von **81**. Bei selektiver Anregung des donorsubstituierten Benzoperylens bei 560 nm erhält man ausschließlich die Fluoreszenz des Benzoperylens, jedoch bei einer Wellenlänge von ca. 680 nm. Ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Emissionsmaxima könnte das Vorhandensein zweier verschiedener Verbindungen sein. Trotz aller Syntheseproblematik kann jedoch gezeigt werden, dass die Energieübertragung in **81** über einen FRET-Mechanismus verlaufen muss, da bei bevorzugter Anregung des Perylenbisimids keine signifikanten Emissionsbanden des Perylens erzeugt werden und darüber hinaus die Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregung des Perylen-

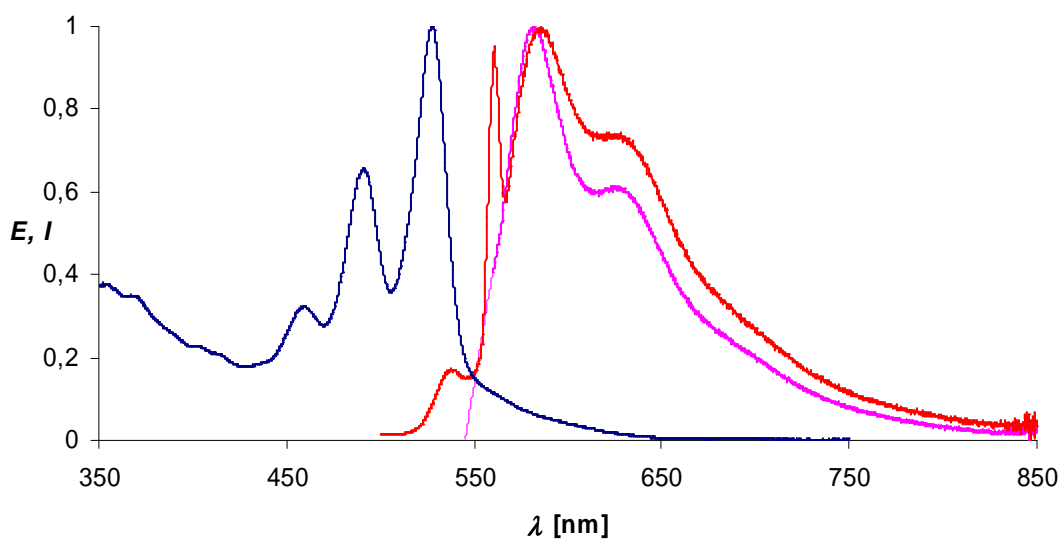
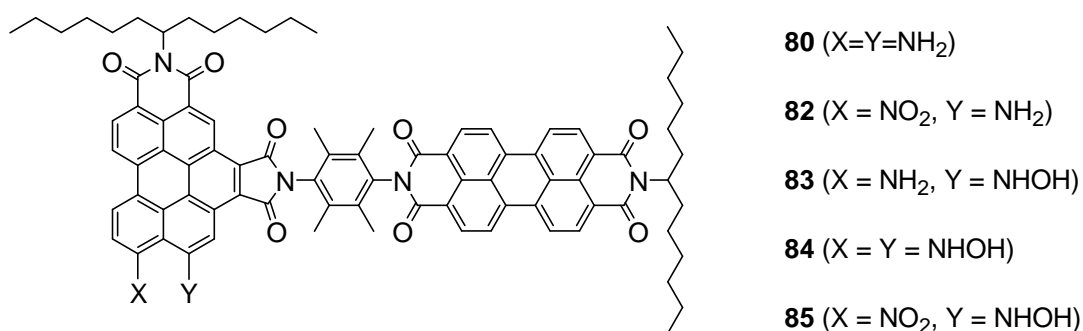
bisimids lediglich 8 % beträgt. Des Weiteren besitzt **81** ebenso wie **67** ausgeprägte solvatochrome Effekte (siehe Abbildung 76).

Lösungsmittel	$E_T(30)^9$	Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]	Stokes Shift [nm]
Toluol	33.9	457.1, 489.5, 527.4, 549.3.	610.5	61.2
CHCl ₃	39.1	457.8, 490.0, 527.6, 561.4	680.1 (657.0)	118.7 (95.6)
DMF	51.9	457.8, 490.0, 527.6, 598.0	614.0	16.0

Abb. 76: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von **81** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Zur eindeutigen Darstellung des Diamins **80** soll nun die Dinitroverbindung **79** mittels katalytischer Hydrierung mit molekularem Wasserstoff reduziert werden.^[85] Dabei wird **79** in einem Stahlautoklaven in THF gelöst, mit einem Gemisch aus Palladium auf Kohle versetzt und 16 Stunden unter einer Wasserstoffdruckatmosphäre (80 bar) bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält auf diese Weise einen rot-violetten Farbstoff mit orange-roter Fluoreszenz. Die Massenspektroskopie zeigt die Bildung des gewünschten Diamins **80**, dessen Struktur mit einem hochaufgelösten Massenspektrum belegt werden kann. Dieses entsteht jedoch nur im Gemisch mit weiteren Reduktionsprodukten **82** - **85** (siehe Abbildung 77) deren Entstehung ebenfalls mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie belegt werden kann (siehe Abbildung 58). Die Substanzen **82** - **85** entstehen offensichtlich durch Oxidation von **80**. In Analogie zu den bei der *Bechamp-Reduktion* beschriebenen Vorgängen erweist sich das Diamin **80** auch hier als sehr instabil und lässt sich bereits nach wenigen Stunden nicht mehr detektieren. Die Aufnahme eines aussagekräftigen ¹H-NMR-Spektrums gelingt analog zu *B4.4.1* ebenfalls nicht. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 3385 cm⁻¹, welche sich den (N-H)-Valenzschwingungen zuordnen lassen.

⁹ Relative Polarität nach der $E_T(30)$ -Skala.^[84]



Lösungsmittel	$E_T(30)^{10}$	Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]	Stokes Shift [nm]
Toluol	33.9	459.4, 491.2, 527.6, 540.2	578.6, 624.4, 695.5	38.4
CHCl ₃	39.1	456.8, 489.6, 526.8, 545.4	585.6, 630.4, 709.6	40.2
DMF	51.9	459.2, 490.8, 527.4, 599.8	634.1	34.3

Abb. 77: Reaktionsprodukte der katalytischen Hydrierung von **79** (oben) sowie UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren in CHCl₃ (mitte) (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 550$ nm; rot = $\lambda_{\text{ex}} = 560$ nm) und spektroskopische Daten in verschiedenen Lösungsmitteln (unten)

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum entspricht mit drei signifikanten Perylenbisimidbanden bei 457.8, 490.0 und 527.6 nm sowie einer verbreiterten Benzoperylenbande bei ca. 545 nm einer Überlagerung der Absorption beider Einzelchromophore. Im Fluoreszenzspektrum ist fast ausschließlich eine Emission mit Maxima bei 585.6, 630.4 und 709.6 nm zu sehen. Die

¹⁰ Relative Polarität nach der $E_T(30)$ -Skala.^[84]

schwache Emissionsbande bei ca. 537 nm ist eine Verunreinigung und wird nicht vom Perylenbisimidteil des Bichromophors verursacht. Analog zu **81** verläuft die Energieübertragung auch hier über einen FRET-Mechanismus von Perylenbisimid auf die donorsubstituierten Benzoperyleneinheiten (siehe Abbildung 77 mitte). Des Weiteren ist hier ebenso wie **81** das Auftreten ausgeprägter solvatochromer Effekte feststellbar.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Bildung des Diamins **80** durch Reduktion der Dinitroverbindung zwar nachgewiesen werden kann, eine Aufreinigung bzw. Isolierung aufgrund der Instabilität von **80** bisher nicht gelungen ist. Bichromophore Perylenderivate mit einem derartigen Substitutionsmuster sind bislang noch nicht bekannt. Dennoch kann gezeigt werden, dass donorsubstituierte Benzoperylenbisimide die Akzeptoren bei FRET-Energieübertragungen in Bichromophoren mit Perylenbisimiden darstellen können.

B5.3 Bichromophore zweier angularer Benzoperylenbisimide

Nach ausführlichen Untersuchungen heterogener Bichromophore angularer Benzoperylenbisimide wird im folgenden Kapitel die Darstellung homogener Benzoperylen-Benzoperylen-Bichromophore beschrieben. Homogene Bichromophore zweier methylenverbrückter Benzoperylentrismide wurden erstmals 2001 von *M. Speckbacher* entwickelt.^[38a] Weitere bekannte Bichromophore auf Basis von Benzoperylentrismid sind die phenylen- bzw. tetramethylphenylenverbrückten Bichromophore **87** bzw. **88**^[91] (siehe Abbildung 78).

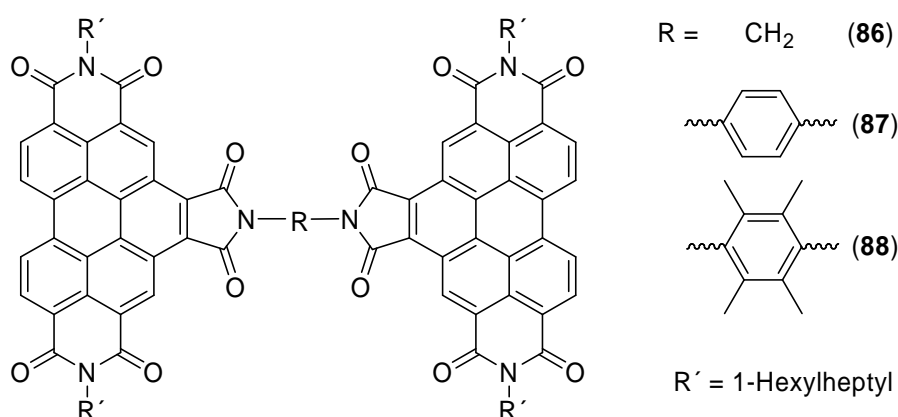


Abb. 78: Homogene Benzoperylentrismidbichromophore **86** - **88**.^[38a, 91]

B5.3.1 Bichromophor mit aromatischem Spacer

Zunächst wird ein homogener Benzoperylenbisimidbichromophor mit Phenylspacer hergestellt. Dabei lässt man das Amin **33** mit dem Anhydrid **12** in bekannter Art und Weise in einer mikrowellenunterstützten Kondensationsreaktion reagieren. Man erhält dadurch nach säulenchromatographischer Aufarbeitung den Bichromophor **89** als gelb-orangen Feststoff (siehe Abbildung 79 oben). Die vergleichsweise geringen Nucleophilie des Amins **33** wird analog zur Darstellung des heterogenen phenylenverbrückten Bichromophors **73** durch längere Reaktionszeiten kompensiert (vgl. B5.2.1). Der Molekülpeak von **89** ist im Massenspektrum zwar nicht sichtbar, die Produktbildung lässt sich aber durch eindeutige Produktfragmente, wie die nach Abspaltung eines bzw. zweier Alkylreste entstehenden Fragmente bei $m/z = 1086$ bzw. 903 belegen. Zusätzlich besitzt die isolierte Verbindung **89** einen von beiden Edukten stark abweichenden R_f -Wert. Das ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Protonen des Phenylspacers als Dupletts bei 7.43 bzw. 7.46 ppm mit einer Kopplungskonstante von jeweils 7.0 Hz. Das Absorptionsspektrum entspricht mit seinen Maxima bei 349.2, 366.2, 414.0,

436.8 und 477.4 nm ebenso den für orthogonale Benzoperylenbiimide zu erwartenden Werten, wie das Fluoreszenzspektrum Maxima bei 497.8 und 527.0 nm (siehe Abbildung 79). Auch die Fluoreszenzquantenausbeute liegt mit 34 % im Bereich angularer Benzoperylenbisimide.

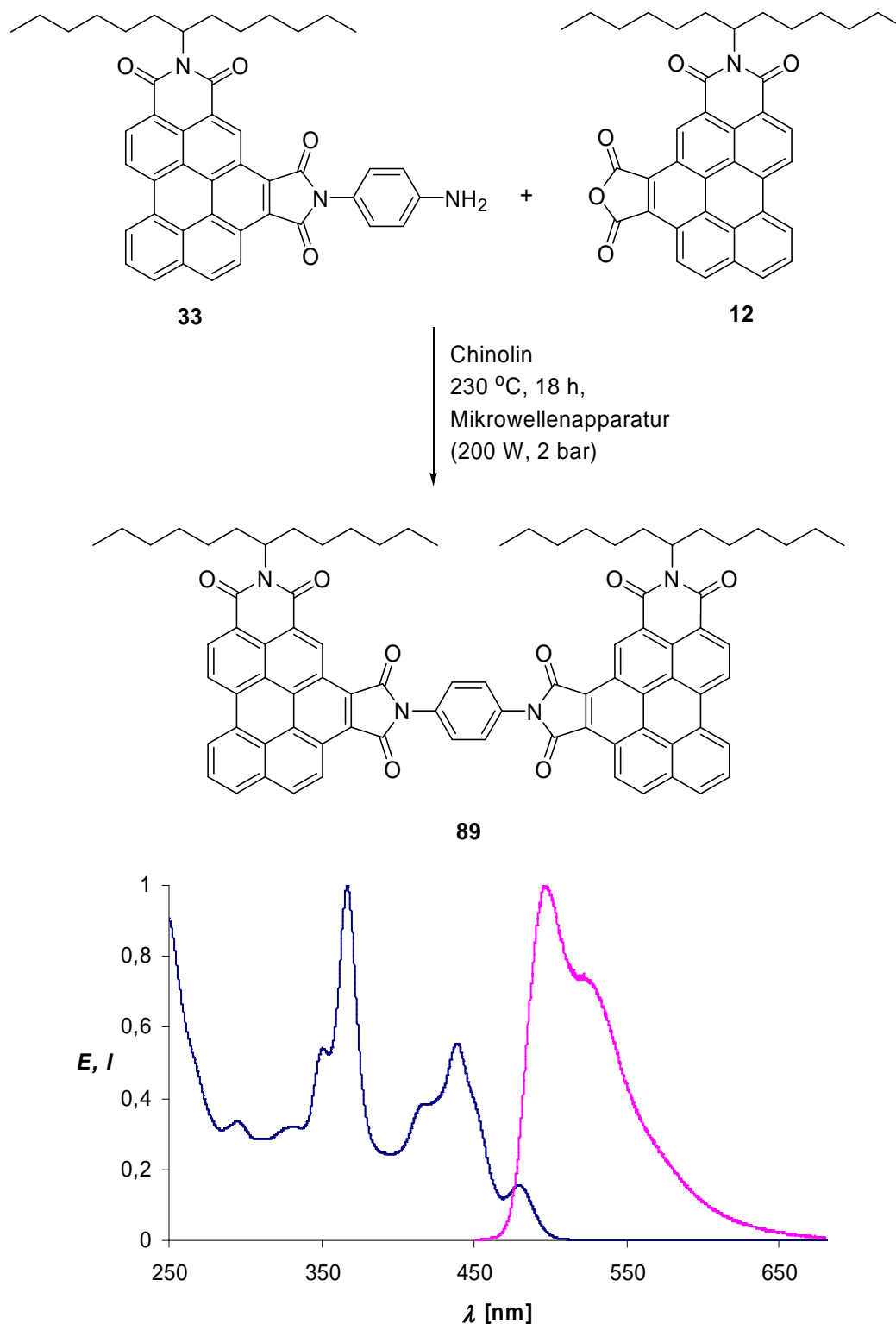


Abb. 79: Darstellung (oben) sowie UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (unten) von **89**.

B5.3.2 Bichromophor mit sterisch gehindertem aromatischem Spacer

In Verbindung **89** können beide Benzoperyleneinheiten um die C-N-Verbindungsachse zwischen den Imidstickstoffen und den phenylischen Kohlenstoffen frei rotieren. Die Einführung sterisch anspruchsvoller Spacer wie 2,3,5,6,-Tetramethylphenylen führt aufgrund sterischer Wechselwirkungen der Methylgruppen des Spacers mit den Carbonylgruppen der Imide zu einer fixierten Orientierung der Benzoperyleneinheiten. Lässt man nun das Amin **35** mit dem Anhydrid **12** reagieren erhält man die beiden Diastereomere **90a** und **90b** in moderaten Ausbeuten als gelb-orangen Feststoff (siehe Abbildung 81). Die säulenchromatographische Trennung beider Diastereomere gelingt nicht, weshalb sich die weitere Analytik auf das Diastereomerengemisch bezieht. Im Massenspektrum von **16** findet man neben dem Molekülpeak bei $m/z = 1324$, auch weitere charakteristische Fragmente. Wie bereits in den bisherigen Verbindungen sieht man die Abspaltung von einem bzw. beiden *sec*-Alkylresten bei $m/z = 1141$ bzw. 959. Das ^1H -NMR-Spektrum liefert neben den üblichen Signalen des Benzoperylenkerns und der sekundären Alkylketten zwei fast identische Singulets bei 2.356 bzw. 2.361 ppm (siehe Abbildung 80). *Langhals et al.* konnte Rotationsbarrieren der *sec*-Alkylreste in Perylen- bzw. Benzoperylenimide bestimmen.^[67] Die Annahme dass lediglich ein Diastereomer entstanden ist und die Signalaufspaltung durch verschiedene Orientierung der sekundären Alkylreste verursacht wird kann jedoch mittels temperaturabhängiger NMR-spektroskopischer Messungen ausgeschlossen werden. Dabei ist im für Perylenbisimide typischen Temperaturbereich keine Koaleszenz der beiden Singulets ersichtlich. Dadurch wird die Existenz eines Diastereomerengemischs auch experimentell belegt, da sowohl in **90a** als auch in **90b** alle vier Methylgruppen des Tetramethylphenylenspacers chemisch äquivalent sind, und somit in Falle der exklusiven Bildung eines Diastereomers nur ein Signal für die Methylgruppen sichtbar sein sollte.

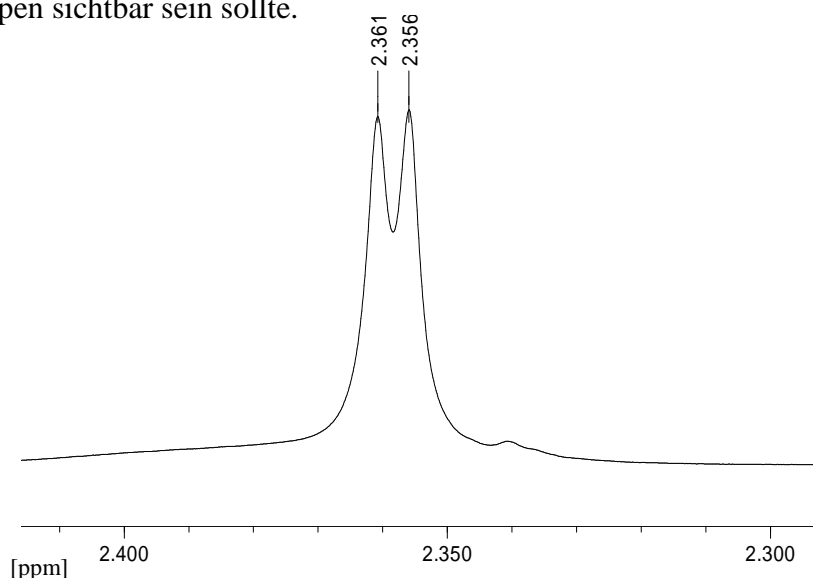
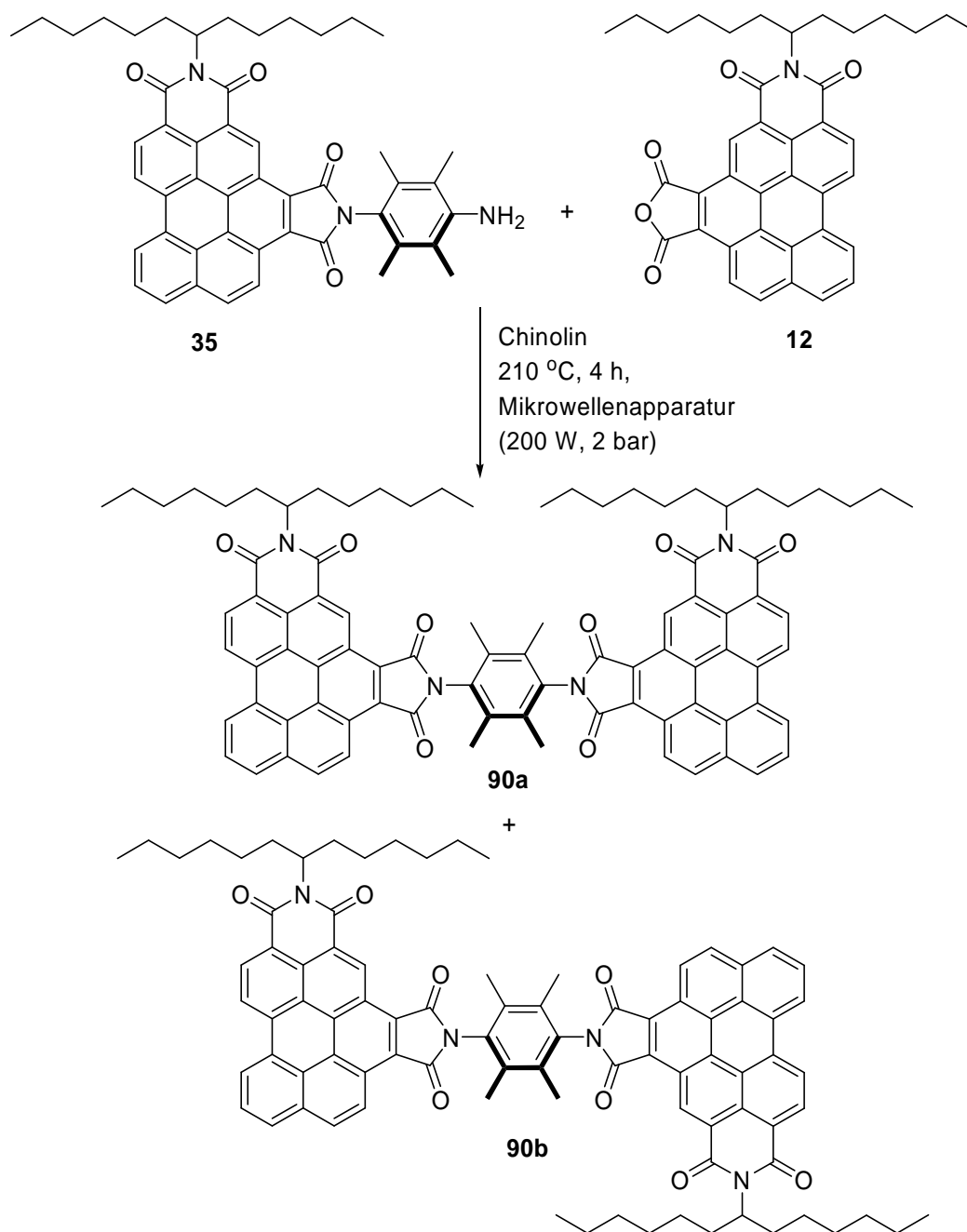


Abb. 80: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **90**.

Abb. 81: Darstellung von **90**.

Die Maxima im Absorptions- und Fluoreszenzspektren erscheinen im Bereich der bisherigen Benzoperylenbisimide. Bei beiden Diastereomeren befinden sich die elektronischen Übergangsdipolmomente in fixierter Position, so dass Excitonenwechseleffekte auftreten, die sich in einer Veränderung der Intensität der Absorptionsbanden im Vergleich zu Monochromophoren Bisimid **13** äußern (siehe Abbildung 80). Die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit 36 % im Bereich entsprechender monochromophorer Benzoperylenbisimide.

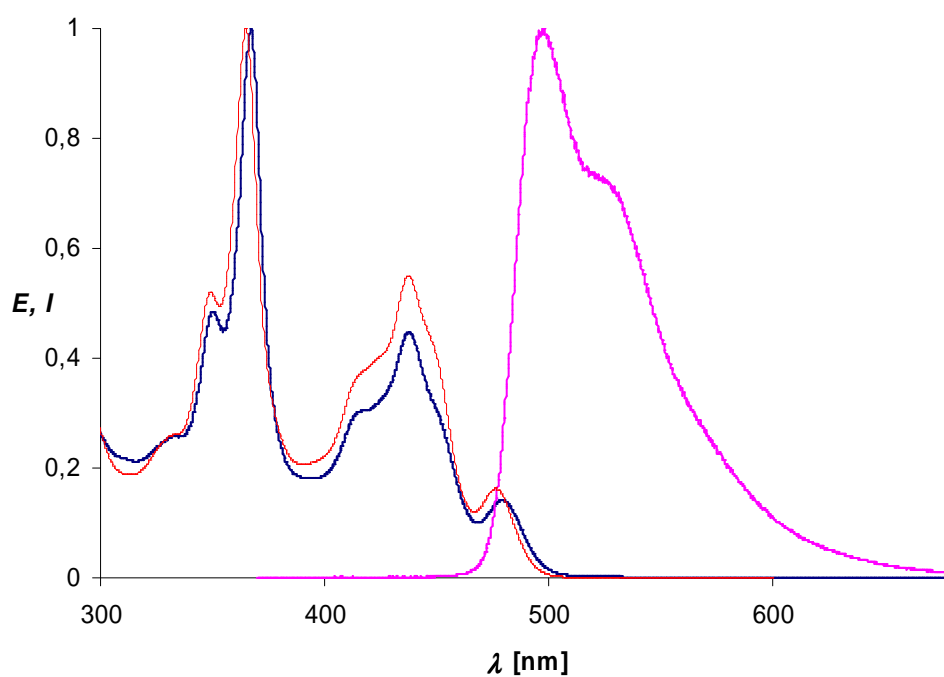


Abb. 82: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (magenta) von **90** sowie UV/Vis-Absorptionsspektrum der monochromophoren Verbindung **13** (rot).

B6 Bichromophore auf Basis von Corrolen

Corrole **91** gehören zur Verbindungsklasse der cyclischen Tetrapyrrole. Sie unterscheiden sich von den weitaus bekannteren Porphyrinen **92** durch das Fehlen einer Methinbrücke (siehe Abbildung 83). Mit insgesamt 18 π -Elektronen erfüllt **91** ebenso wie **92** die Hückel'sche Aromatizitätsregel. Durch die Einführung elektronenziehender Substituenten in den *meso*-Positionen lässt sich die Photostabilität von Corrolen weiter erhöhen.^[95] Während die Porphyrine schon ausführlich bezüglich lichtinduzierter Prozesse untersucht wurden,^[96] gibt es bei den Corrolen erst einige wenige Arbeiten, welche die Anwendung von corrolbasierten Konstruktionen zur Erzeugung lichtinduzierter Prozesse beschreiben. Dabei werden unter anderem bichromophore Systeme von Corrolen mit Farbstoffen wie Porphyrinen^[97] und Naphthylimiden^[98] beschrieben.

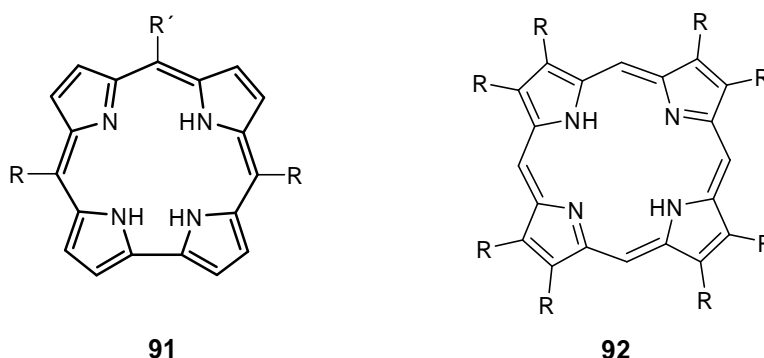


Abb. 83: Allgemeine Struktur der Corrole **91** und Porphyrine **92**.

B6.1 Corrol-Perylen Bichromophore

Ein weiteres Beispiel photoaktiver Substanzen sind die durch Verknüpfung von Perylenbisimiden mit Corrolen zugänglichen bichromophoren Verbindungen **93** - **95**, die in der Lage sind, die absorbierte Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln (siehe Abbildung 84). Bei diesen Farbstoffen kommt es nach Anregung des Perylenbisimidteils zu einem sehr effizienter *Single Electron Transfer* (SET) des elektronenreichen Corrols auf das elektronenarme Perylenbisimid. Die Bildung dieses *Charge-Separated-State* (CS) resultiert in einer annähernd vollständigen Fluoreszenzlöschung des Perylenbisimids.^[99] Da derartige Prozesse sowohl in der Photosynthese als auch in der Photovoltaik von elementarer

Bedeutung sind, ist die Synthese weiterer Modellsubstanzen auf Basis von Corrolen äußerst interessant. Dabei ist neben der Effizienz des Elektronentransfers Φ_{CS} vor allem die Lebenszeit des energiespeichernden CS-Zustandes τ_{CS} einer der wesentlichen Parameter im Bezug auf zukünftige technologische Anwendungen. Letztere ist von den Energien des CS-Zustands E_{CS} und der angeregten Zustände E^* abhängig, indem mit steigender E_{CS} bzw. E^* auch τ_{CS} verlängert wird.^[100] Benzoperylenbis- bzw. -trisimide absorbieren und emittieren Licht bei höherer Energie als entsprechende Perylenbisimide. Darüber hinaus sind sie elektronenärmere Systeme als Perylenbisimide, wodurch sie effizientere Elektronenakzeptoren darstellen sollten. Deshalb soll im Folgenden versucht werden, geeignet funktionalisierte angulare Benzoperylene, Benzoperylentrissimide und lateral erweiterte Perylenbisimide mit Corrolen zu den entsprechenden Bichromophoren umzusetzen. Abbildung 84 zeigt die bisher bekannten Corrol-Perylenbisimid Bichromophore **93** - **95**.

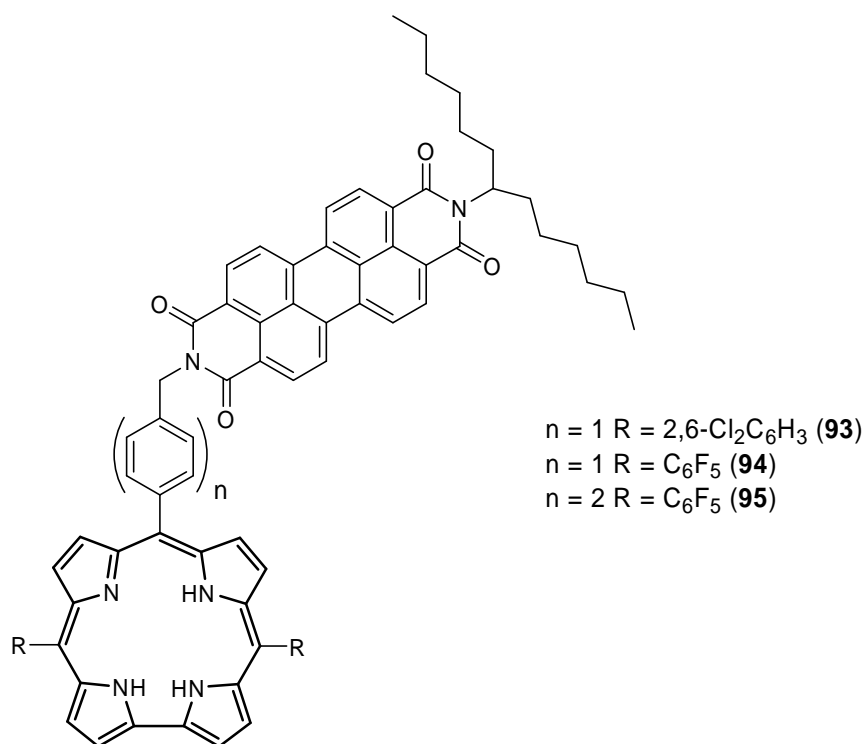


Abb. 84: Corrol-Perylenbisimid-Bichromophore **93** - **95**.

B6.2 Bichromophore angularer Benzoperylenbisimide mit Corrolen

B6.2.1 10-[N-(1-Hexylheptyl)-N'-(benzyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (98)

Allgemein lassen sich Corrollderivate durch Umsetzung von Pyrrol mit Aldehyden gewinnen. Dabei entsteht durch säurekatalysierte Kondensation zweier Äquivalente Aldehyd mit vier Äquivalenten Pyrrol zunächst das lineare Tetrapyrrolderivat¹¹ **96**. Der Ringschluss zum Corrol **97** erfolgt im Anschluss durch Oxidation mit Chloranil oder DDQ^[101] (siehe Abbildung 85). Dadurch erhält man mit homogenen Resten substituierte Corrollderivate in guten Ausbeuten.

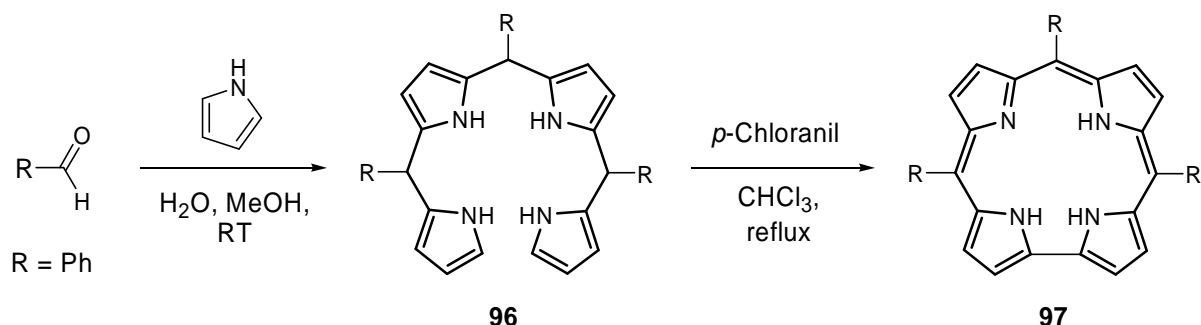


Abb. 85: Synthese homogen substituierter Corrole

Im Falle der hier benötigten heterogen substituierten Bichromophore ist diese Strategie jedoch nicht geeignet, da man unterschiedliche Reste an den Substitutionsstellen des Corrols benötigt. Die für die ausreichende Photostabilität des Corrols benötigten Substituenten in *meso*-Positionen sollen identische sein, während die 10'-Position mit einem Benzoperylen-derivat substituiert sein soll. Ähnliche Anforderungen an die Synthesepaltung treten bereits bei den Corrol-Perylenbisimid-Bichromophoren **93** - **95** auf. Deshalb wird dort zunächst ein geeignet substituiertes Dipyrrromethan hergestellt, welches mit aldehydfunktionalisierten Perylenbisimiden umgesetzt wird und nach Oxidation die Bichromophore **93** - **95** liefert.^[99] Dieser Syntheseweg eignet sich auch zur Darstellung des Bichromophors **98**. Die Synthese aldehydfunktionalisierter angularer Benzoperylenbisimide wurde bereits ausführlich unter *B1.3.2.1* erörtert. Die säurekatalysierte Reaktion des Aldehyds **21** mit 2,6-Dichlorophenyldipyrrromethan **99** liefert zunächst das lineare Tetrapyrrolderivat **100**, welches sich durch Zugabe von Chloranil zum Corrol-Benzoperylenbisimid-Bichromophor **98** cyclisieren

¹¹ Lineare Tetrapyrrole werden auch als Gallenfarbstoffe bezeichnet.

lässt (siehe Abbildung 86). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man **98** als grünen Feststoff.

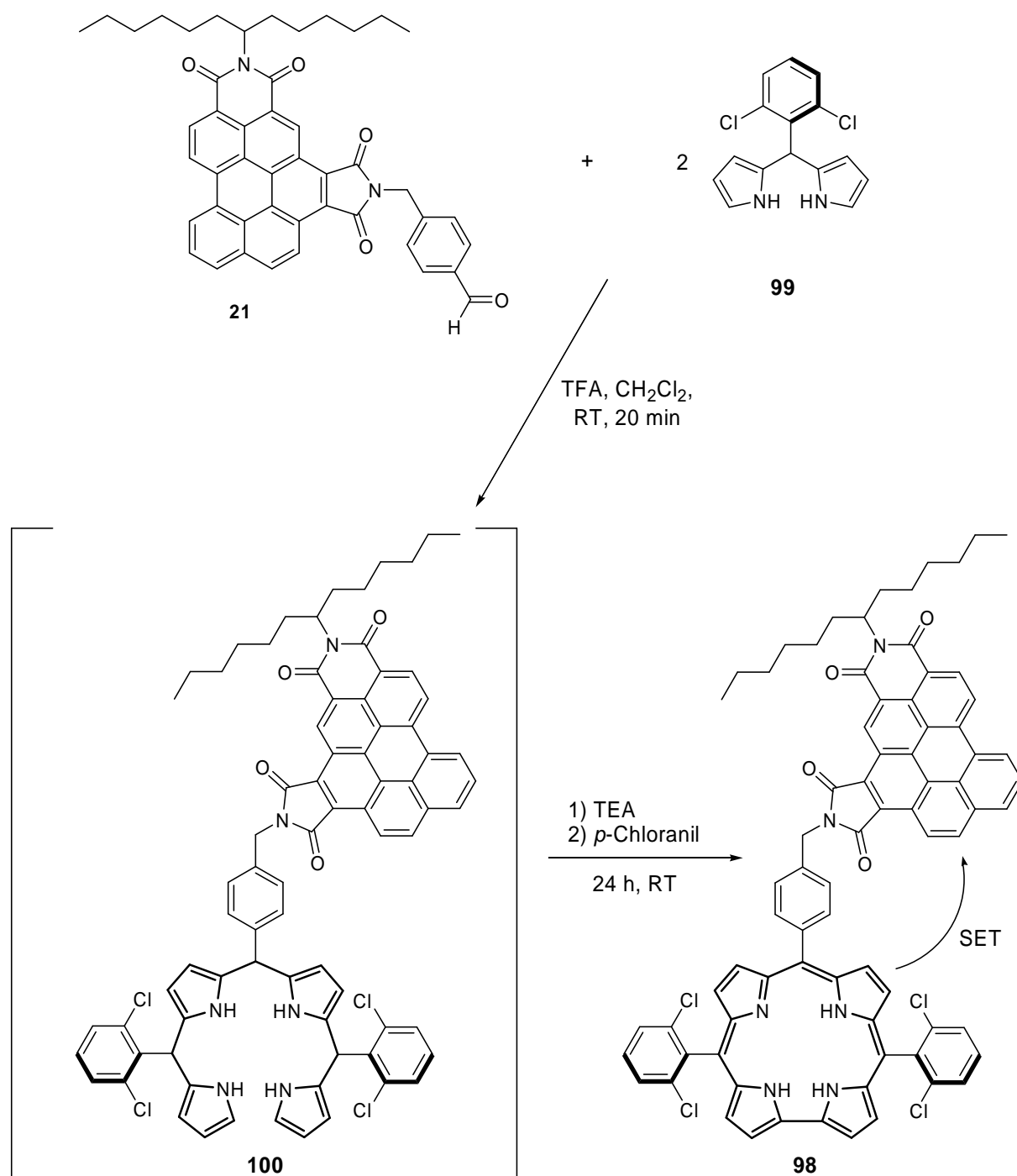


Abb. 86: Synthese des Corrol-Benzoperylenbisimid-Bichromophors **98**.

Die Bildung von **98** ist aus dem Massenspektrum ersichtlich. Dort findet man den Molekülpeak bei $m/z = 1273$ sowie weitere produktspezifische Fragmente, wie die nach

Abspaltung des sekundären Alkylrests bzw. des Benzoperylenkerns entstehenden Fragmente bei $m/z = 1091$ bzw. 675 . Die charakteristischen (N-H)-Valenzschwingungen des Corrolkerns sind im IR-Spektrum in Form zweier schwacher Banden bei 3854 und 3676 cm^{-1} sichtbar.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt unter anderem ein stark tieffeldverschobenes verbreitertes Singulett bei 10.32 ppm , welches dem zwischen den Imidfunktionen lokalisierten Proton des Benzoperylengerüst zuzuordnen ist. Die Bildung des Corrolkerns belegt ein breites, extrem hochfeldverschobenes Singulett zwischen -2.94 und -2.77 ppm . Dieses wird durch die Protonen der drei sekundären Aminfunktionalitäten erzeugt. Aufgrund des Ringstromeffekt und der Lokalisierung werden diese Protonen sehr stark abgeschirmt, wodurch es zu dieser signifikanten Hochfeldverschiebung kommt (siehe Abbildung 87).

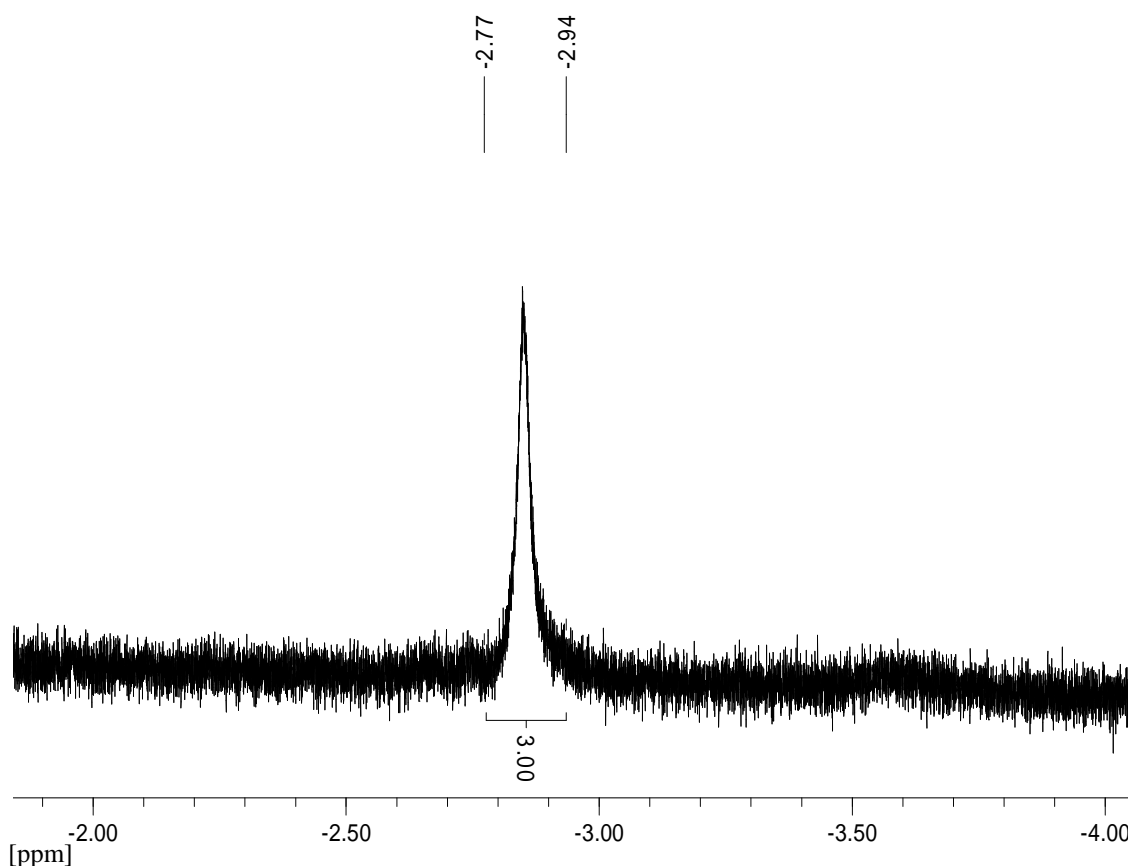


Abb. 87: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **98**.

Das Absorptionsspektrum zeigt Maxima bei 350.8 , 366.0 , 413.0 , 433.8 und 473.9 nm sowie eine Reihe schwächerer Absorptionen bei 567.2 , 608.0 , 639.6 und 715.6 nm . Damit setzt sich das Spektrum **98** additiv aus den Werten des Aldehyds **21** und der Corrol-Referenzsubstanz **101** zusammen. Eine Fluoreszenzquantenausbeute von weniger als 2% bei Anregung des Benzoperylenbisimids ergibt eine annähernd vollständige Fluoreszenzdeaktivierung, der üblicherweise mit ca. 30% Fluoreszenzquantenausbeute emittierenden Benzoperylenbisimide. Es ist lediglich die schwache Eigenfluoreszenz des Corrols bei einem

Emissionsmaximum von ca. 660 nm zu sehen (siehe Abbildung 88). Die drastische Reduktion der Fluoreszenzquantenausbeute zeigt, dass die Photophysik der elektronisch angeregten Zustände von **98** durch SET-Prozesse vom elektronenreichen Corrol-System auf die elektronenarme Benzoperylen-Einheit dominiert wird. Dadurch kommt es zur Bildung eines *Charge Separated State* (CS). Des Weiteren ist ersichtlich, dass der verbleibende FRET-Prozess effizient mit der Fluoreszenz des Benzoperylen-Chromophors konkurrieren kann, denn bei der optischen Anregung des Benzoperylen-Chromophors wird dessen Fluoreszenz unterdrückt, und man beobachtet ausschließlich die Fluoreszenz des Corrols.

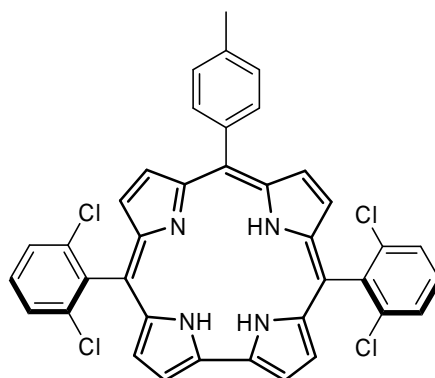
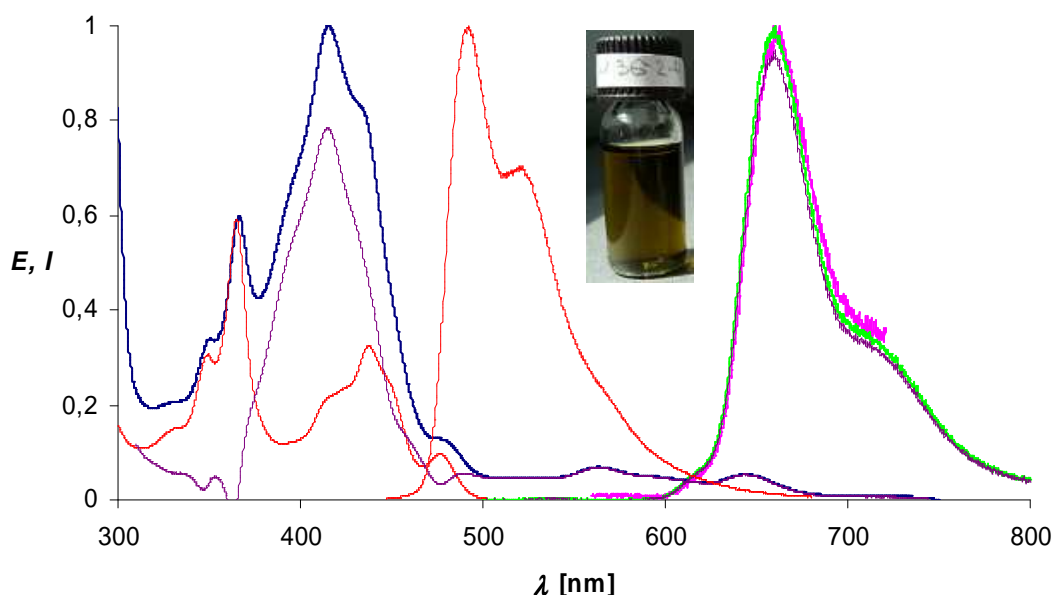
**101**

Abb. 88: Oben: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm) von **98** im Vergleich mit UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **13** (rot) und **C2** (violett);

Unten: Struktur der Corrolreferenz **101**.

B6.2.2 10-[N-(1-Hexylheptyl)-N'-(4-phenylbenzyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (102)

Um die Auswirkungen des relativen Abstands beider Chromophore auf die Photophysik zu untersuchen, ist eine Verlängerung des - die beiden Chromophore verbindenden - Spacers nötig. Dazu muss der Abstand der Aldehydfunktion zum Benzoperylenbisimid vergrößert werden. Der unter B1.3.2.1.2 dargestellte Aldehyd **24** ist im Vergleich zu **21** um eine Phenyl-einheit verlängert und erfüllt damit die nötigen Voraussetzungen für die Umsetzung. In Analogie zu der unter B6.2.1 beschriebenen Synthese von **98** erhält man den phenylbenzyl-verbrückten Bichromophor **102** durch Umsetzung von **24** mit **99**. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch und liefert **102** als intensiv grünen Feststoff (siehe Abbildung 89).

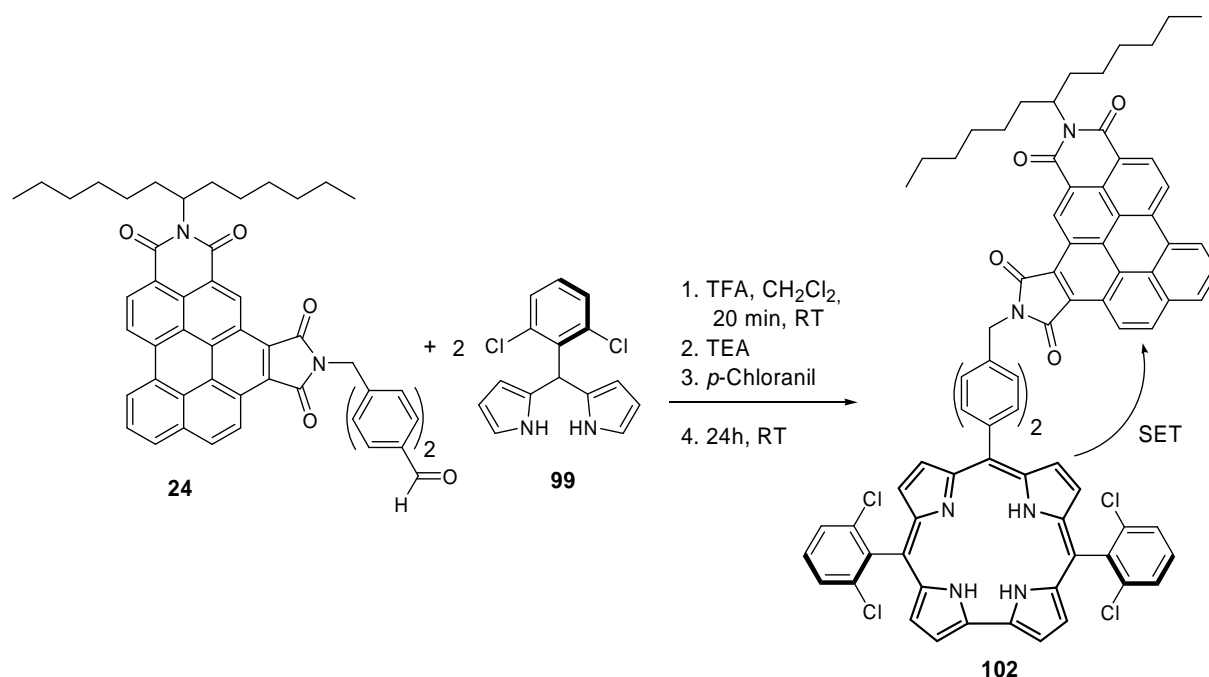


Abb. 89: Synthese des Corrol-Benzoperylenbisimid-Bichromophors **102**.

Im Massenspektrum sind neben dem Molekülpeak bei $m/z = 1349$ auch das nach Abspaltung des sekundären Alkylresten entstehende Fragment bei $m/z = 1167$ sichtbar. Das IR-Spektrum liefert die corrolischen (N-H)-Schwingungsbanden bei 3823 und 3744 cm⁻¹. Man findet im ¹H-NMR-Spektrum ein Triplett bei 7.59 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.0 Hz, welches den *para*-ständigen Protonen des 2,6-Dichlorphenylsubstituenten zuzuordnen ist. Darüber hinaus erscheinen die Protonen der Aminfunktionen als breites Singulett in dem für derartig abgeschirmte Protonen zu erwartenden Bereich von -2.42 bis -1.47 ppm. Es gelingt auch erstmals die Aufnahme eines aussagekräftigen ¹³C-NMR-Spektrums von Corrol-(Benzo)-Perylen-Bichromophoren. Darin sieht man unter anderem die Signale der

aliphatischen Kohlenstoffe der Alkylkette des Benzoperylens im Bereich von ca. 14 - 55 ppm sowie die Signale der Carbonylkohlenstoffe bei 168.1 und 168.7 ppm. Charakteristische Signale der Kohlenstoffe des Corrolgerüsts erscheinen unter anderem bei 109.1, 111.4 und 116.2 ppm.

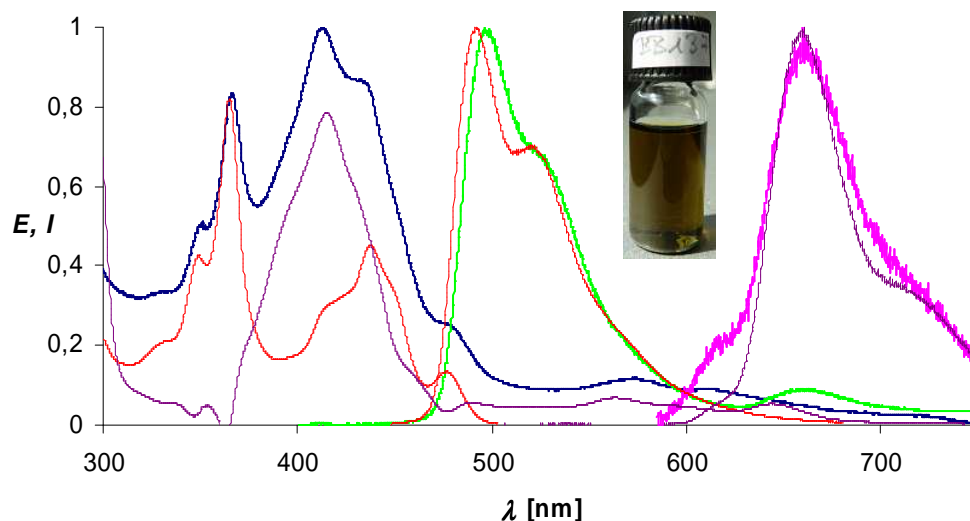


Abb. 90: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 573 \text{ nm}$; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) von **102** im Vergleich mit den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **13** (rot) und **101** (violett).

Das Absorptionsspektrum entspricht analog dem Bichromophor **98** einer Überlagerung der Absorptionsbanden der isolierten Benzoperylen- bzw. Corrolspezies. Eine mit **98** vergleichbare Fluoreszenzdeaktivierung resultiert in einer Fluoreszenzquantenausbeute von 1 % welche sich analog zu **98** mit der Bildung von CS-Zuständen aufgrund von SET-Prozessen des Corrol- in den Benzoperylenteil erklären lässt. Die Lebensdauer des CS-Zustand τ_{CS} beträgt 2.5 μs und liegt damit um über das 100fache höher als die CS-Lebensdauer des entsprechenden Perylenbisimid-Corrol-Bichromophors **95** ($\tau_{\text{CS}} = 24 \text{ ns}$). Dies lässt sich mit der im Vergleich zu **95** signifikant höheren Energie E^* des nach Anregung des Benzoperylenteils entstehenden Zustands erklären ($E^*(\mathbf{102}) = 2.56 \text{ eV}$, $E^*(\mathbf{95}) = 2.28 \text{ eV}$).^[102] Auch die Effizienz der Bildung des CS-Zustands Φ_{CS} ist mit 75 % deutlich im Vergleich zu **95** erhöht ($\Phi_{\text{CS}}(\mathbf{95}) = 50 \%$).^[102] Dies resultiert aus dem erheblich niedrigeren Standardpotential von Benzoperylenbisimiden **6** gegenüber Perylenbisimiden **1** ($E^0(\mathbf{6}) = 0.40 \text{ V}$, $E^0(\mathbf{1}) = 0.62 \text{ V}$).^[44, 103] Die minimale verbliebene Restfluoreszenz von **102** zeigt im Gegensatz zu **98** bei optischer Anregung des kürzerwellig absorbierenden Benzoperylens größtenteils die Fluoreszenz des Benzoperylenbisimids. Daneben ist auch eine schwache Emissionsbande bei ca. 660 nm zu sehen, welche aufgrund der in diesem Anregungsbereich

zwar intensitätsschwachen, aber deutlich messbaren Absorptionsbanden des Corrolkerns auftreten. Bei längerwelliger selektiver Anregung von Letzteren ist ausschließlich die Fluoreszenz des Corrols zu sehen. Die auftretende duale Fluoreszenz beider verbundener Chromophore ist ein Indiz dafür, dass die spontane Fluoreszenz des Benzoperylens nun mit dem - aufgrund des größeren interchromophoren Abstands - verlangsamten FRET-Prozess konkurrieren kann.

B6.3 Bichromophore von Benzoperylentrismiden mit Corrolen

B6.3.1 10-[*N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(benzyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3, 4:9,10-tris(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (**104**)

Benzoperylentrismide **5** besitzen im Vergleich zu den bisher vorgestellten angularen Benzoperylenbisimiden **6** eine zusätzliche Carbonsäureimidfunktionalität. Die Trismide sind damit noch elektronenärmere Systeme als die Bisimide, was sie zu noch effektiveren Elektronenakzeptoren macht. Um den Einfluss der elektronischen Natur von Benzoperylenen auf die spektroskopischen Eigenschaften in Bichromophoren mit *meso*-disubstituierten Corrolen zu untersuchen, sollen im Folgenden die Benzoperylentrismid-Corrol-Bichromophore **104** und **106** synthetisiert werden. Hierfür sind in Analogie zu den Aldehyden **21** bzw. **24** aldehydfunktionale Benzoperylentrismide notwendig. Die aldehydfunktionalisierten Benzoperylentrismide **103** und **105** sind elementaranalysenrein und in guten Ausbeuten zugänglich.^[28a] Der benzylverbrückte Bichromophor **104** lässt sich in Analogie zu den unter B6.2 entwickelten Corrol-Bichromophoren durch Reaktion des Aldehyds **103** mit dem Dipyrromethanderivat **99** darstellen (siehe Abbildung 91). Man erhält so nach säulenchromatographischer Aufreinigung elementaranalysenreines **104** in Form eines grünen Feststoffs.

Der Molekülpeak erscheint im Massenspektrum bei $m/z = 1524$, die Fragmente ein- bzw. zweifacher Alkylkettenabspaltung bei $m/z = 1342$ bzw. 1160. Eine für corrolischen (N-H)-Valenzschwingungen charakteristische Schwingungsbande lässt sich im IR-Spektrum bei 3358 cm^{-1} erkennen. Auch die NMR-Spektroskopie liefert die für **104** erwarteten Signale. So sieht man im ^1H -NMR-Spektrum ein Triplett bei 7.59 Hz sowie ein Duplett bei 7.71 Hz, welche von den Protonen des 2,6-Dichlorphenylsubstituenten des Corrolkerns erzeugt werden. Bei 10.50 ppm erkennt man ein verbreitertes Singulett, welches sich den beiden zwischen den Imidfunktionen lokalisierten Protonen des Benzoperylengerüst zuweisen lässt. Die Protonen der Aminfunktionen des Corrols erscheinen aufgrund extremer Abschirmung als breites Singulett im Bereich von -2.94 bis -2.78 ppm (siehe Abbildung 92). Das ^{13}C -NMR-Spektrum liefert die Signale des Corrolkerns bei 109.4, 111.3 und 118.8 ppm sowie der Carbonylkohlenstoffe der Imidfunktionen bei 168.1 ppm. Die Maxima im Absorptionsspektrum erscheinen bei 377.6, 418.7, 431.0 und 467.1 nm gefolgt von schwächeren Absorptionsbanden bei 514.1, 567.6, 606.4 und 717.2 nm. Damit entspricht das Absorptionsspektrum einer Überlagerung der beiden Einzelchromophore. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit 0.1 % verschwindend gering, was nahelegt, dass es sich bei **104** um eine

ähnlich effektive SET-Übertragung des Corrol-Chromophors auf den Benzoperylenchromophor handelt, wie dies bei **98** der Fall ist. Bei Untersuchung der verbleibenden Fluoreszenz erkennt man bei selektiver Anregung des Benzoperylens fast ausschließlich dessen Fluoreszenz. Bei Anregung beider Chromophore ist sowohl die Fluoreszenz des Benzoperylens als auch die des Corrols zu sehen. Dies zeigt, dass im Trisimid **104** im Gegensatz zum Bisimid **98** keine FRET-Übertragung von Benzoperylen auf das Corrol stattfindet (siehe Abbildung 93).

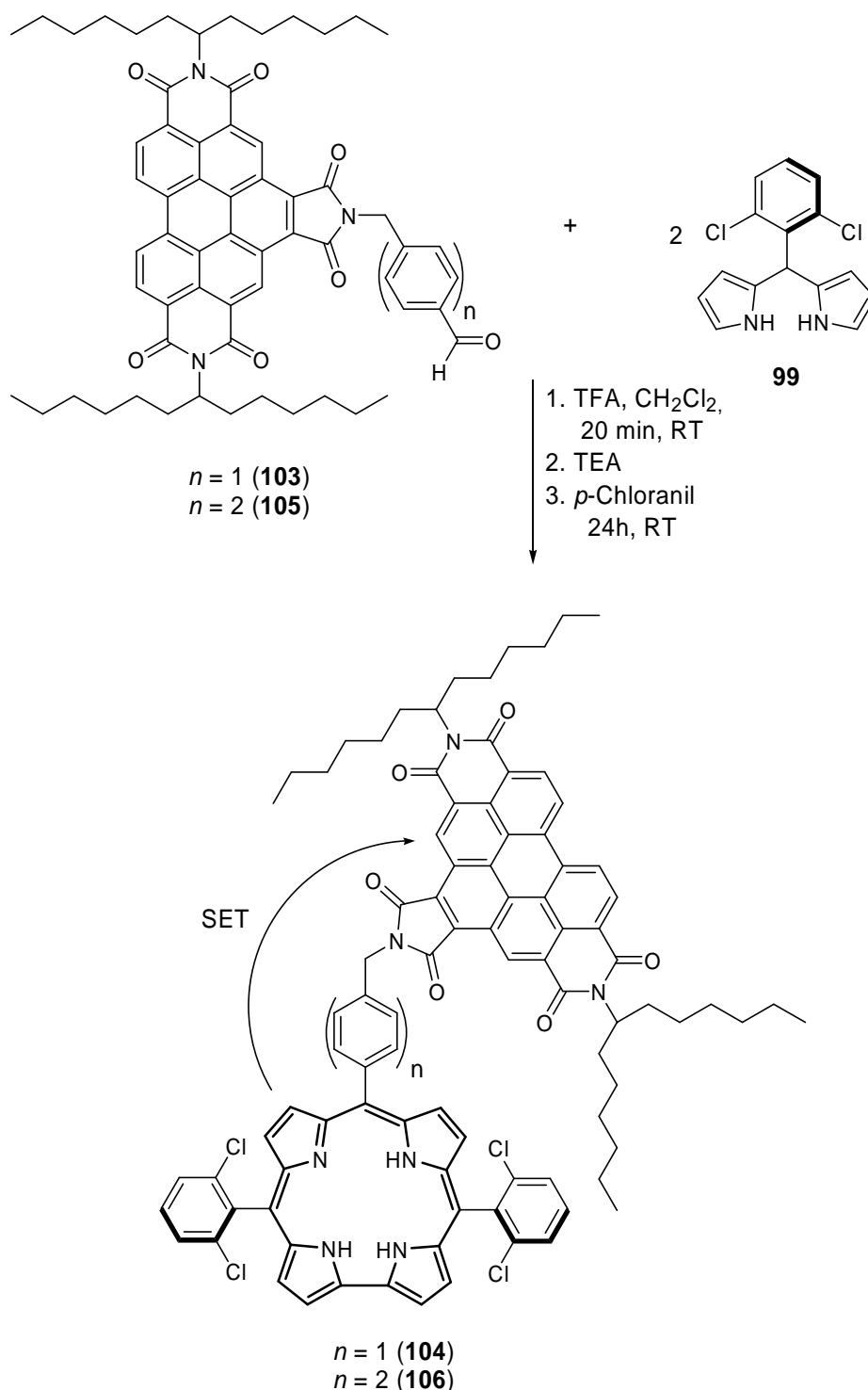
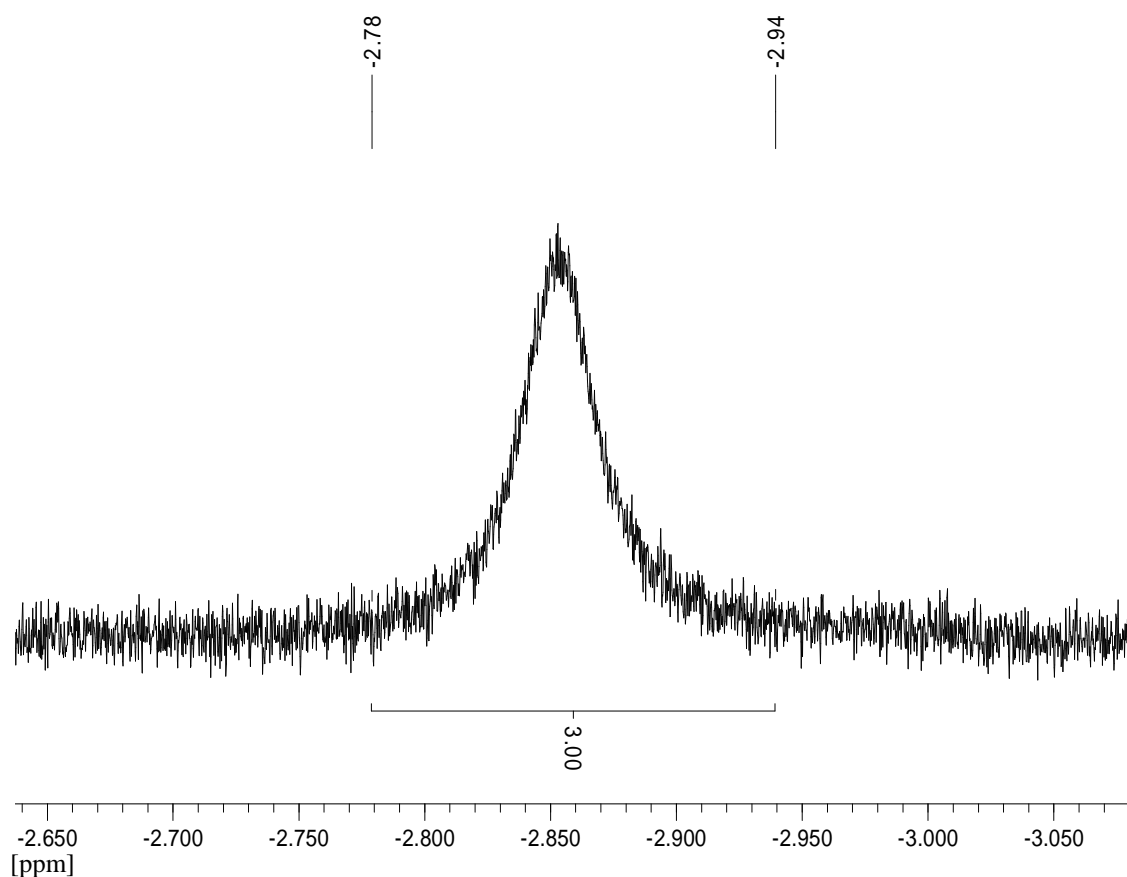
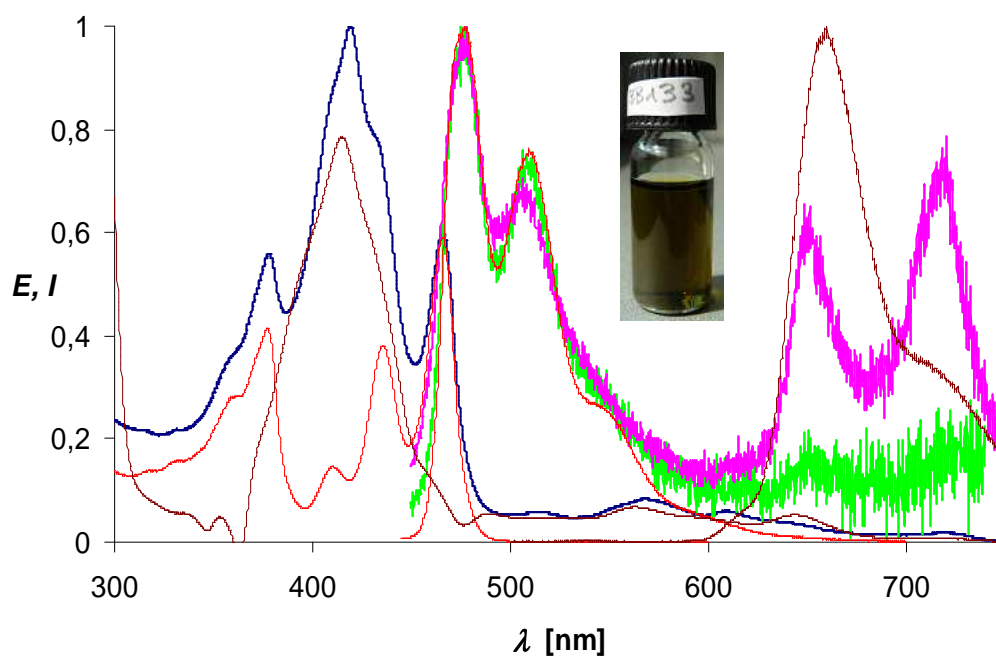


Abb. 91: Synthese der Corrol-Benzoperylenbisimid-Bichromophore **104** und **106**.

Abb. 92: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **104**.Abb. 93: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 419$ nm; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm) von **104** im Vergleich mit den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **103** (rot) und **101** (braun).

B6.3.2 10-[N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-N'-(4-phenylbenzyl)benzo[ghi]-perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (106)

Analog zu B6.2.2 können die photophysikalischen Auswirkungen einer Abstandsverlängerung der beteiligten Chromophore durch Einführung eines um eine Phenyleinheit verlängerten Spacers untersucht werden. Das geeignete aldehydfunktionalisierte Benzoperylentrisimid **105** kann elementaranalysenrein und in guten Ausbeuten hergestellt werden.^[28a] Entsprechend der unter B6.3.1 beschriebenen Synthese von **104** erhält man den phenylbenzylverbrückten Bichromophor **106** durch Umsetzung von **105** mit **99**. Dabei kann durch Aufnahme eines Massenspektrums vor Zugabe des Oxidationsmittels die Bildung eines zu **100** analogen linearen Tetrapyrrolderivats zweifelsfrei bewiesen werden. Der Ringschluss zum Corrol **106** erfolgt im Anschluss wie bisher durch Zugabe von Chloranil. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch und liefert **106** als intensiv grünen Feststoff (siehe Abbildung 91). Im Massenspektrum sind neben dem Molekülpeak bei $m/z = 1601$ auch das nach Abspaltung eines sekundären Alkylrestes entstehende Fragment bei $m/z = 1419$ sichtbar. Die (N-H)-Schwingungsbanden des Corollkerns sind im IR-Spektrum bei 3810 und 3718 cm^{-1} zu sehen. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man die Protonen des 2,6-Dichlorphenylsubstituenten in Form eines Triplett bei 7.62 ppm und zweier Dupletts bei 7.74 und 7.86 ppm mit Kopplungskonstante von jeweils 8.0 Hz. Ein stark tieffeldverschobenes verbreitertes Singulett bei 10.53 ppm, ist den beiden zwischen den Imidfunktionen lokalisierten Protonen des Benzoperylengerüst zuzuordnen. Die Protonen der Aminfunktionen erscheinen als breites Singulett im zu erwartenden Bereich von -2.93 bis -2.64 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls Signale des Produkts **106**. Darin sieht man charakteristische Signale der Kohlenstoffe des Corrolgerüsts bei 107.4, 108.6, 116.1 und 116.9 ppm. Die Carbonylkohlenstoffe der Imidfunktionen liefern ein Signal bei 167.7 ppm. Abschließend wird die hohe Reinheit von **106** durch eine korrekte Elementaranalyse belegt. Das Absorptionsspektrum von **106** entspricht einer Addition der Absorptionsspektren der beteiligten Monochromophore und ist dem Absorptionsspektrum des Bichromophors **104** sehr ähnlich. Auch hier kommt es zu einer fast vollständigen Fluoreszenzdesaktivierung der beteiligten Chromophore, was durch eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.4 % eindrucksvoll belegt wird. Der Grund hierfür ist analog **102** die Bildung eines CS-Zustandes mit einer Effizienz Φ_{CS} von 65 % und einer Lebensdauer τ_{CS} von 24 ns. Letztere ist damit identisch mit der des Perylenbisimid-Corrol-Bichromophors **95**, während der CS-Zustand jedoch deutlich effizienter gebildet als in **95** (Φ_{CS} (**95**) = 50 %).^[102] Dies ist insofern ungewöhnlich, da aufgrund der im Vergleich zu **95** signifikant höheren Energie E^* des nach Anregung des Benzoperylenteils entstehenden

Zustands eine ähnlich lange Lebenszeit τ_{CS} wie bei **102** zu erwarten gewesen wäre (E^* (**106**) = 2.58 eV, E^* (**95**) = 2.28 eV).^[102] Zusätzlich steht eine deutlich effizientere CS-Zustandsbildung im Widerspruch mit den ähnlichen Standardpotentialen von Benzoperylentrisimiden **7** und Perylenbisimiden **1** (E^0 (**7**) = 0.66 V, E^0 (**1**) = 0.62 V).^[44, 103] Die marginale Restfluoreszenz zeigt bei Anregung des Benzoperylenteil größtenteils auch dessen Fluoreszenz, woraus abgeleitet werden kann, dass bei **106** in Analogie zu **104** kein FRET des Benzoperylens in das Corrol stattfindet (siehe Abbildung 94).

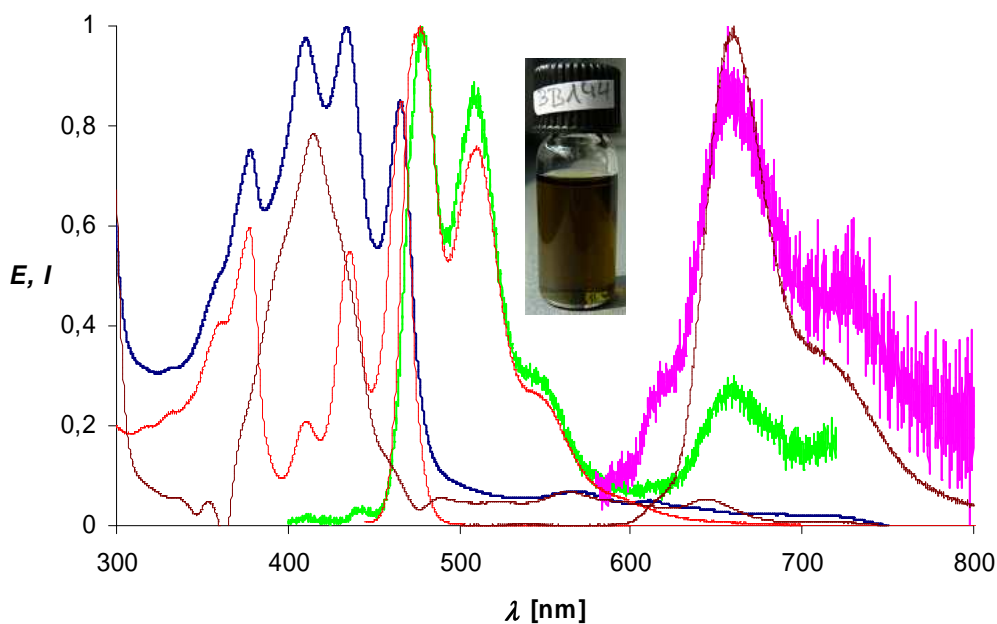


Abb. 94: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = λ_{ex} = 568 nm; grün = λ_{ex} = 366 nm) von **106** im Vergleich mit den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **105** (rot) und **101** (braun).

B6.4 Bichromophor eines lateral heterocyclisch erweiterten Perylenbisimids mit einem Corrol

Anhand der Synthese der Benzoperylen-Corrol-Bichromophore **98**, **102**, **104** und **106** konnte erfolgreich gezeigt werden, dass bei den - verglichen mit Corrolen - hypsochrom absorbierenden Benzoperylen-Chromophoren eine effektive Fluoreszenzdesaktivierung der Benzoperylenfluoreszenz durch SET-Prozesse des Benzoperylens in das Corrol stattfindet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit einer ähnlich drastisch ausfallenden Fluoreszenzdesaktivierung der etwas bathochromer absorbierenden Perylenbisimide in den Bichromophoren **93** - **95**.^[99] Darüber hinaus sind Corrol-Bichromophore mit Naphthalinimiden,^[98] Porphyrinen^[104], Phenothiazinen,^[105] und Acridinen^[106] bekannt. Derartige Bichromophore haben allerdings den Nachteil, dass sie entweder nicht stark, oder im Bereich der bisher vorgestellten Bichromophore auf Benzoperylen- bzw. Perylenbasis fluoreszieren. Aus den genannten Gründen wäre die Synthese eines bichromophores Corrolsystems mit einem intensiv fluoreszierenden Perylenderivat, welches einen - im Vergleich zum Perylenbisimid - bathochromeren Absorptions- und Emissionsbereich besitzt, von großem Interesse. A. Obermeier^[107] und S. Kinzel^[108] konnten zeigen, dass heterocyclisch lateral erweiterte Perylenbisimide **107** ca. 60 nm bathochromer absorbieren als Perylenbisimide und zusätzlich eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % besitzen.

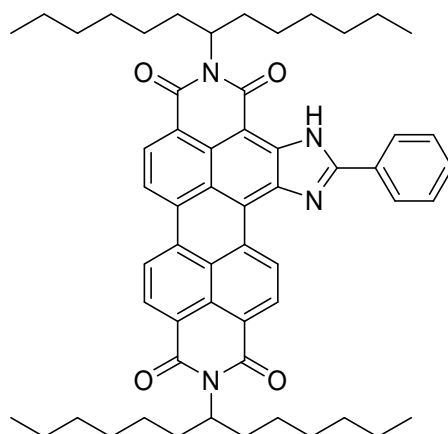


Abb. 95: Struktur des lateral heterocyclischer Perylenbisimids **107**.^[108]

Damit eignen sich derartige Chromophore nach entsprechender Aldehydfunktionalisierung ebenfalls zur Kopplung mit Corrolen und zur Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften der entstehenden Bichromophore. Dazu lässt man den Aldehyd **108** in Analogie zur Herstellung der Benzoperylen-Corrol-Bichromophore mit **99** zum Bichromophor **109** reagieren. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man 10-[2,11-

Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-phenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinol-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon[5,15-bis-(2,6-dichlorophenyl)-corrol (**109**) als schwarzgrünen, leicht violett schimmernden Feststoff (siehe Abbildung 96).

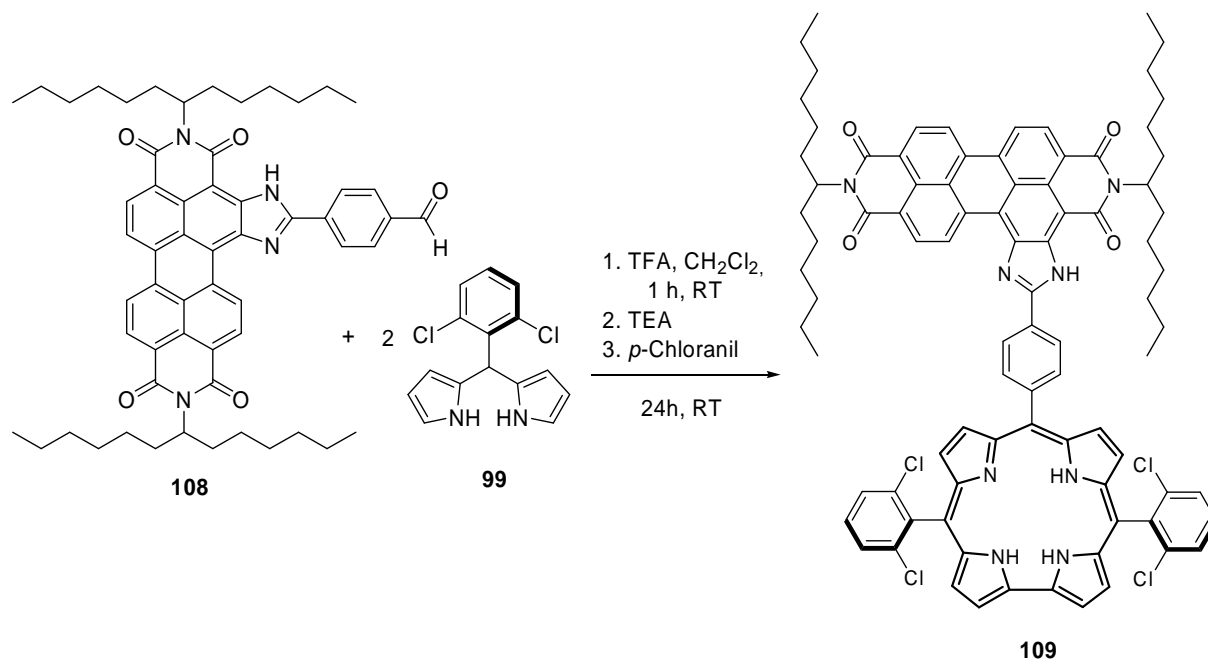
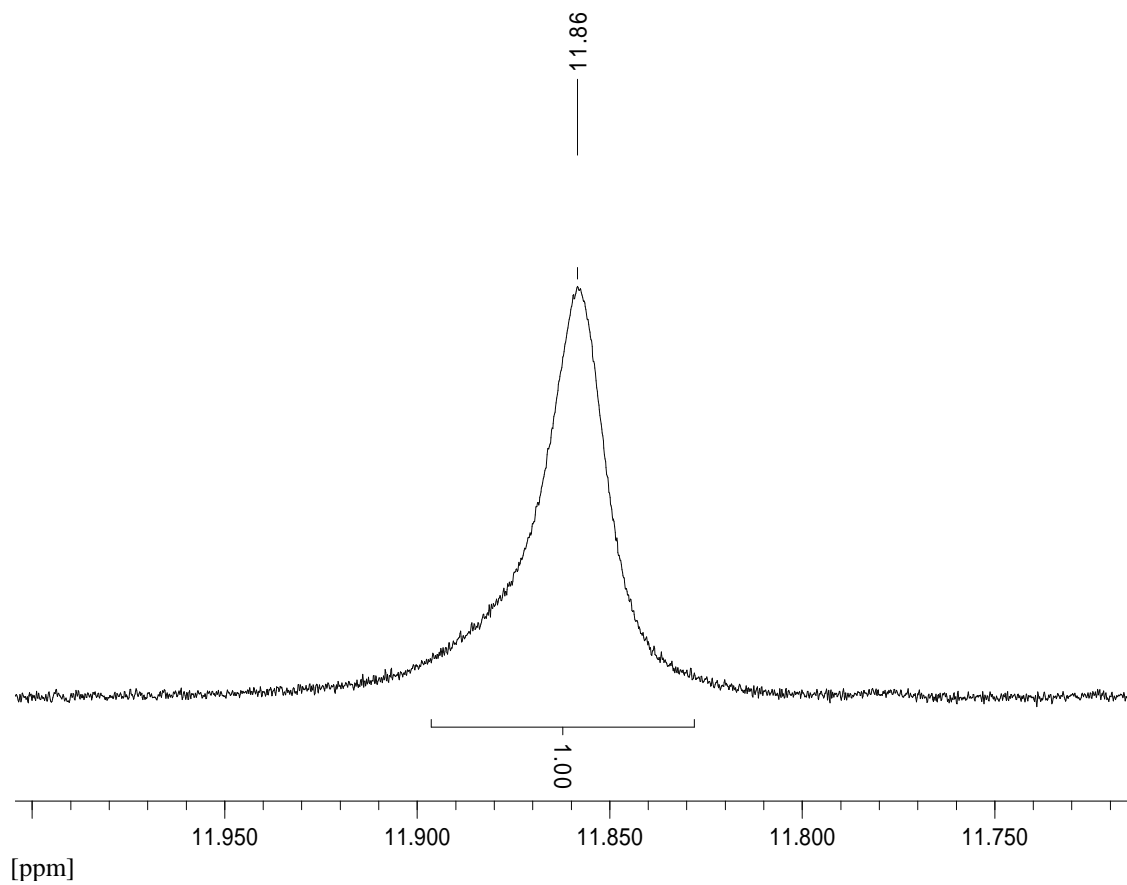
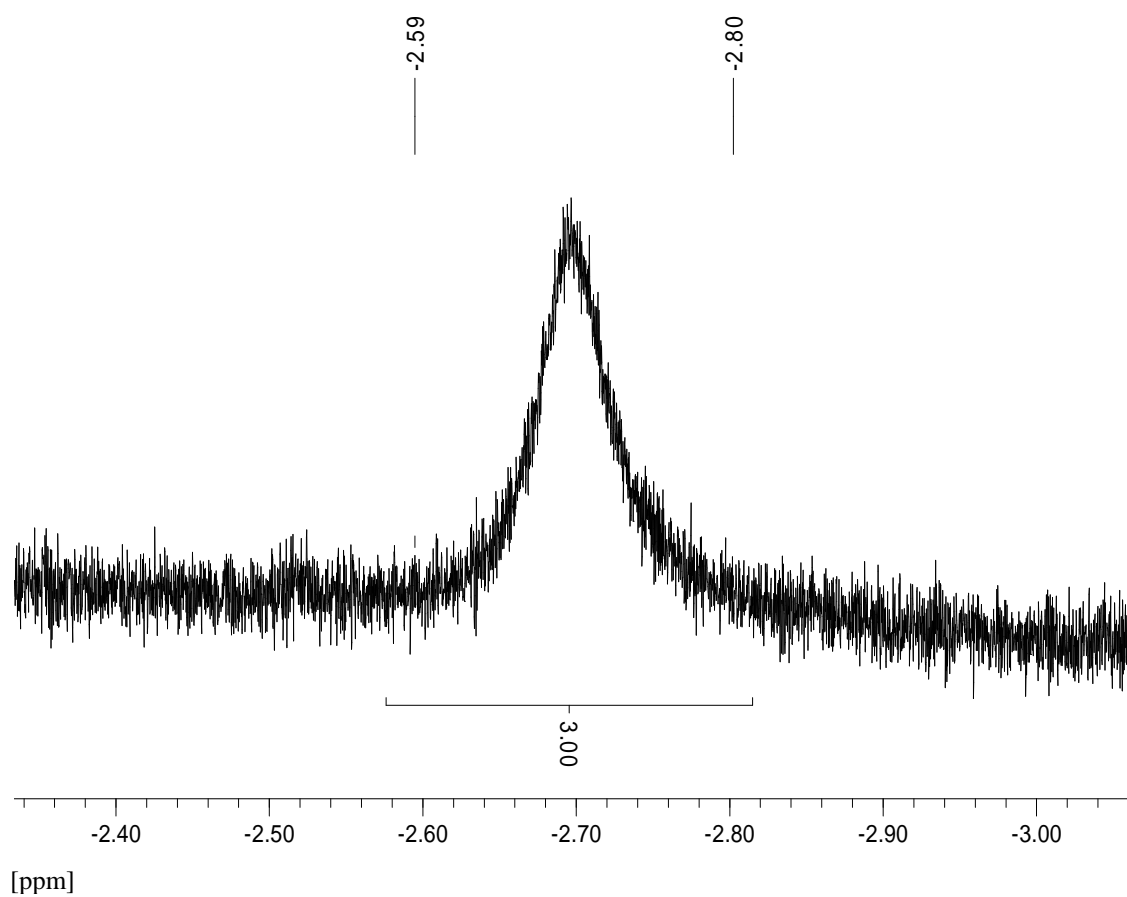


Abb. 96: Synthese des Bichromophors **109**.

Das Massenspektrum zeigt die Bildung von **109** anhand des Molekülpeaks bei $m/z = 1457$ sowie den Fragmenten nach ein- bzw. zweifacher Abspaltung des sekundären Alkylrestes bei $m/z = 1275$ bzw. 1093. Im IR-Spektrum sieht man die (N-H)-Valenzschwingungen des Corrol- und Imidazolkerns bei 3358 und 3409 cm⁻¹. Die entsprechenden Protonensignale erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als breites Singulett im Bereich von -2.80 bis -2.59 ppm (corrolische NH-Protonen) und als Singulett bei 11.86 ppm (NH-Proton des Imidazolkerns) (siehe Abbildung 97). Das Absorptionsspektrum von **109** stellt - wie erwartet - eine Addition aus den Absorptionsspektren der beteiligten Monochromophore dar. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregung des lateral erweiterten Perylenbisimids ist kleiner 0.1 %, verglichen mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % bei **108**. Es kommt folglich zu einer fast vollständigen Fluoreszenzdeaktivierung, sowohl des lateral erweiterten Perylenbisimids, als auch des Corrols. Die Fluoreszenz des Letzteren ist selbst bei selektiver Anregung vollständig unterdrückt. Bei Anregung des lateral erweiterten Perylenbisimids sind lediglich äußerst schwache Emissionsbanden zu erkennen. Diese Beobachtungen sind signifikante Anzeichen auf eine ausgeprägte interchromophore Wechselwirkung auf Basis von SET-Prozessen.

Abb. 97: Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums von **109**.

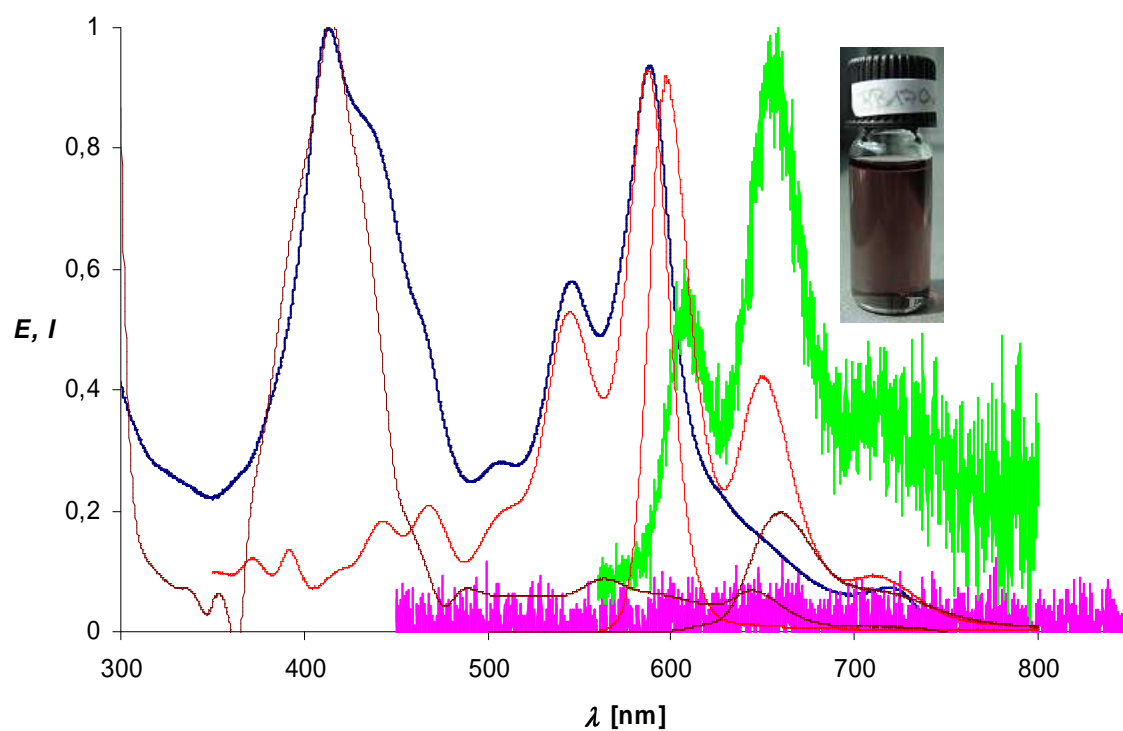


Abb. 98: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 546$ nm) von **109** im Vergleich mit den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **108** (rot) und **101** (braun).

B7 Funktionalisierte Perylenmonoimidfarbstoffe

Der Zugang zu funktionalisierten Fluoreszenzfarbstoffen wurde in dieser Arbeit bereits anhand angularer Benzoperylenbisimide vorgestellt. Zusätzlich sind funktionalisierte Perylenbisimide und Benzoperylentrismide bereits seit längerem bekannt.^[27,28] Durch die Einführung verzweigter langkettiger Alkylreste an mindestens einer Imidfunktionalität ist es möglich, die Löslichkeit der Verbindungen zu steuern, ohne dabei die Absorptionsbereich des Chromophors zu verändern. Die Einführung funktioneller Gruppen kann mit einer der restlichen Imidfunktionalitäten erzielt werden. Etwas komplexer verhält es sich bei den Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimiden **3**, im Folgenden als Perylenmonoimide bezeichnet (siehe Abbildung 100). Hier enthält der Chromophor lediglich eine Imidfunktion, über die man sowohl die Löslichkeit steuern als auch funktionelle Gruppen einführen muss. Dennoch sollten Perylenmonoimide hervorragend für die Anwendung als *funktionelle Farbstoffe* geeignet sein, da sie - analog den Perylenbisimiden - alle wichtigen Kriterien eines Fluoreszenzfarbstoffs erfüllen (vgl. A1.1). In Analogie zu funktionalisierten angularen Benzoperylenbisimiden ist eine Anwendung funktionalisierter Perylenmonoimide zur Kopplung biologisch aktiver Substanzen und der daraus resultierenden Möglichkeit der Visualisierung mittels Fluoreszenzspektroskopie denkbar. Als Voraussetzung dafür muss der Chromophor jedoch geeignet funktionalisiert werden. Wie bereits erfolgreich an Benzoperylen- und Perylenbisimidderivaten gezeigt, eignet sich aldehydfunktionalisierte Chromophore ausgezeichnet zur Fluoreszenzmarkierung nucleophiler Substrate. Das folgende Kapitel behandelt die Synthese aldehydfunktionalisierter Perylenmonoimide sowie deren Löslichkeitsverhalten. Allgemein lassen sich Perylenmonoimide **3** durch Kondensation primärer Amine mit Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid **4** darstellen^[73] (siehe Abbildung 99).

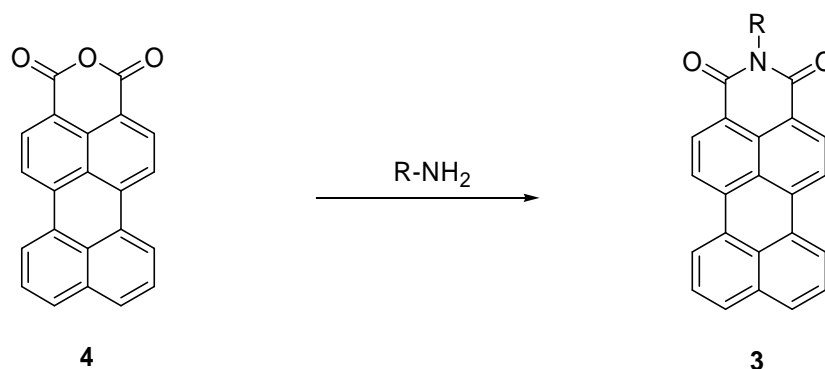


Abb. 99: Allgemeine Struktur der Perylenmonoimide **3**.

B7.1 Synthese der funktionalisierten Perylenmonoimide

B7.1.1 Synthese von *N*-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**110**)

Der Syntheseweg von **3** wird auf die Herstellung von **110** übertragen. Man erhitzt dabei **4** mit 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin wahlweise in Chinolin unter Mikrowellenbestrahlung oder in geschmolzenem Imidazol unter Zusatz von Zinkacetat-Dihydrat (siehe Abbildung 100). Um eine Spaltung des Acetals zu verhindern erfolgt sowohl die Synthese als auch die Aufarbeitung jeweils unter basischen Bedingungen. Da es sich bei Acetalen wie **110** um säurelabile Verbindungen handelt, die leicht zu den entsprechenden Aldehyden hydrolysieren, reicht bereits die geringe Acidität der Hydroxylgruppen der Kieselgeloberfläche, um das Acetal **110** partiell in den Aldehyd **111** zu spalten. Obwohl aufgrund der R_f -Werte theoretisch eine Trennung der Verbindungen möglich sein sollte, gelingt es nicht, das Acetal durch Säulenchromatographie vom Aldehyd zu separieren, so dass sich lediglich ein Gemisch aus beiden Substanzen isolieren lässt. Wenn man jedoch auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet, erhält man durch Fällung einer konzentrierten Lösung von **110** in Chloroform mit Methanol das Acetal **110** frei von Aldehydspuren als roten Feststoff. Dabei erweist die Löslichkeit von **110** in Chloroform besser als erwartet. Ein möglicher Grund hierfür ist die relativ freie Drehbarkeit der benzyllischen Methyleneinheit von **110**, welche eine interchromophore Aggregation wesentlich erschwert.

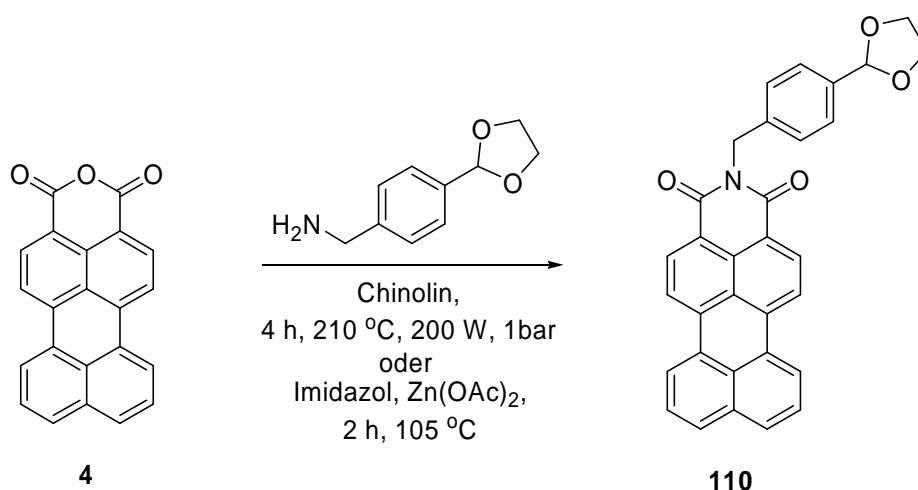


Abb. 100: Herstellung von *N*-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**110**).

Die Auswertung des Massenspektrums von **110** ergibt einen Molekül- und Basispeak bei $m/z = 484$. Außerdem entsteht ein Fragment bei der Abtrennung der Acetalschutzgruppe bei $m/z = 440$. Neben den Protonen des Perylenkerns werden im ^1H -NMR-Spektrum nun auch Signale des einkondensierten Substituenten sichtbar (siehe Abbildung 101). So erscheinen die Signale der *para*-disubstituierten Phenyl-Gruppe in Form zweier effektiver Dupletts bei 7.40 und 7.52 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils 8.1 Hz. Außerdem erkennt man die Signale der Acetalschutzgruppe. Die vier Protonen der Ethylengruppe erzeugen ein Multiplett, das in einem Bereich von 3.96 - 4.07 ppm liegt. Das Singulett bei 5.38 ppm kann der benzylichen Methylengruppe zugeordnet werden. Ein zweites Singulett bei 5.74 ppm, wird durch die Methingruppe des Acetals erzeugt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist, zusätzlich zu den aromatischen Signalen, die Methylengruppe bei 65.2 ppm sowie die Methingruppe des Acetals bei 103.4 ppm zu sehen. Außerdem erscheinen die beiden Kohlenstoffe der Carbonylgruppen bei einer Verschiebung von 166.9 und 168.0 ppm.

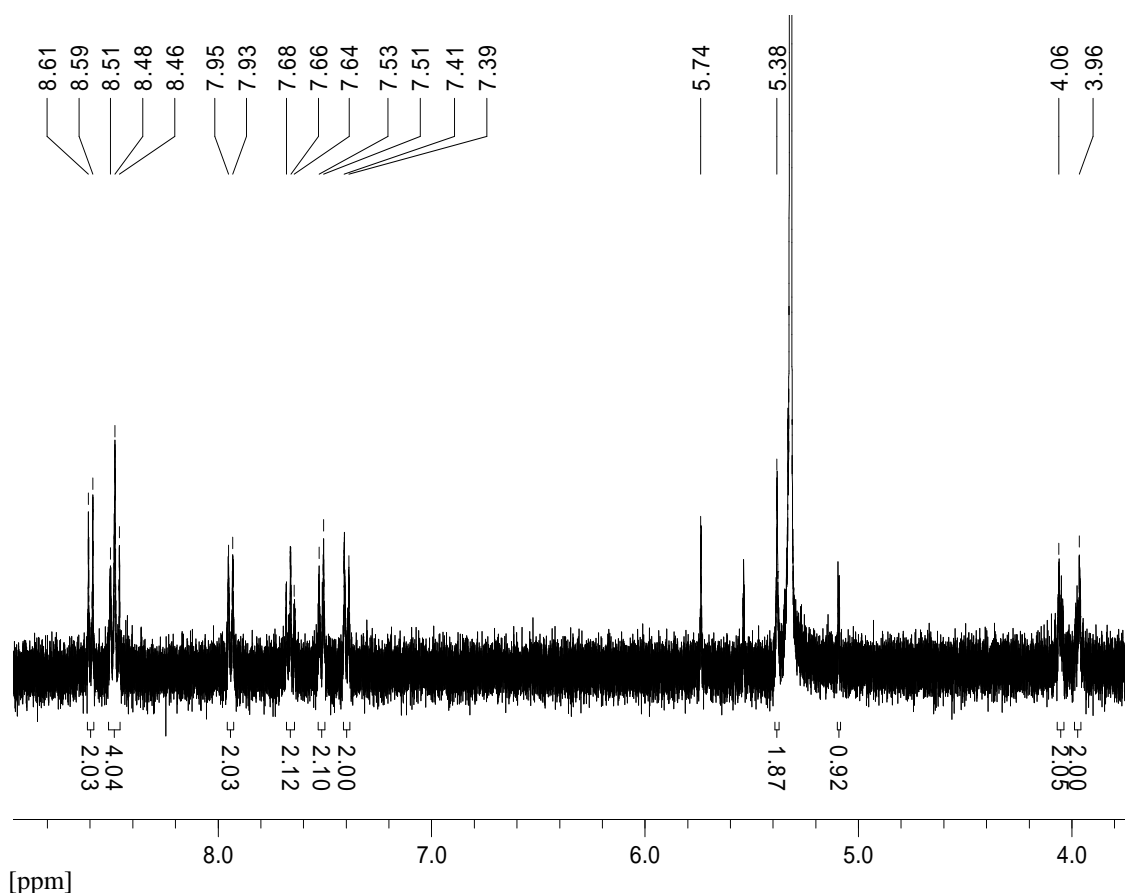


Abb. 101: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **110** in CD_2Cl_2 .

Im IR-Spektrum von **110** kann die Absorption der (C-O-C)-Valenzschwingung der Acetalschutzgruppe bei 1070 cm^{-1} beobachtet werden. In der UV/Vis-Spektroskopie sind Absorptionsmaxima bei 487.2 und 508.8 nm sichtbar. Diese ähneln ebenso wie die Maxima des Fluoreszenzspektrums bei 542.3 und 582.8 nm den Signalen des Perylenmonoanhydrids **4** (siehe Abbildung 102). Die Fluoreszenzquantenausbeute von **110** wird zu 95 % bestimmt.

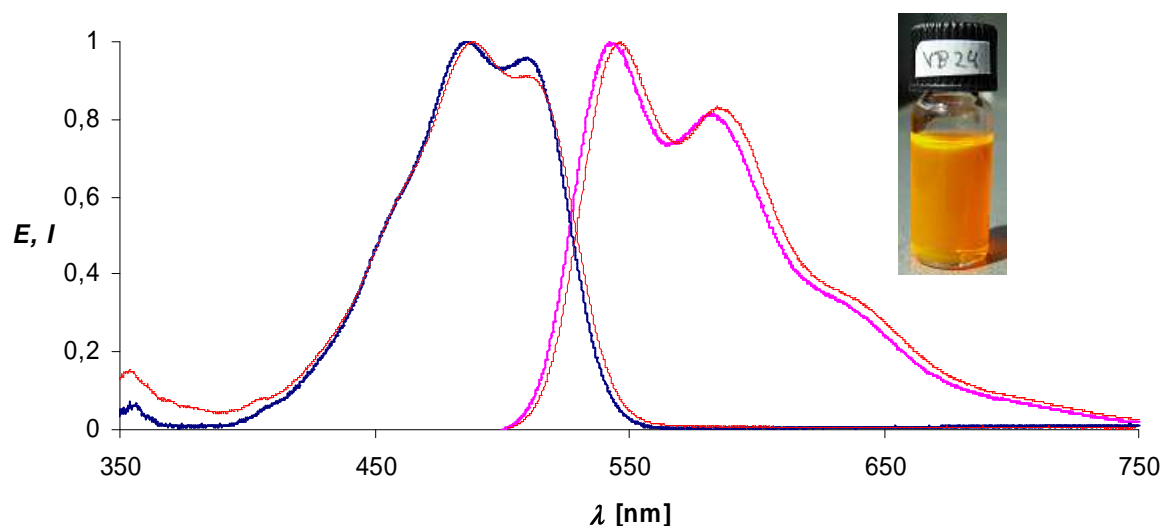


Abb.102: Absorptions (blau)- und Fluoreszenzspektrum (magenta) von **110** im Vergleich zu **4** (rot).

B7.1.2 Synthese von *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**)

Die Herstellung des Aldehyds **111** kann analog B1.3.2.1 auf zwei verschiedenen Synthesewegen erfolgen (siehe Abbildung 103). Die erste Methode gleicht der unter B7.1.1 bereits beschriebenen der Kondensationsreaktion von **4** mit 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin in Chinolin bzw. Imidazol. Nach saurer Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung kann auf diese Weise **111** als roter Feststoff gewonnen werden. Der zweite Weg beinhaltet die Entschützung des unter B7.1.1 isolierten Acetals **110**. Über eine saure Aufarbeitung und nachfolgender Fällung kann **111** erhalten werden. Dabei gelingt die vollständige Spaltung des Acetals zum Aldehyd erst bei Extraktion des Rohprodukts mit einem Gemisches aus Salzsäure und Eisessig, wohingegen entsprechend funktionalisierte Perylenbisimide bereits bei Kontakt mit verdünnter Salzsäure vollständig hydrolysieren.^[27] Die ungewöhnlich hohe Säurestabilität von **110** steht im Widerspruch zu der, durch die relativ geringe Acidität des Kieselgels bewirkte, partiellen Hydrolyse bei säulenchromatographischer Aufreinigung. Folglich reicht mitunter bereits der Kontakt mit schwach aciden Verbindungen aus, um **110** teilweise zu spalten. Um das Gleichgewicht jedoch vollständig auf Seiten des

Aldehyde zu verschieben, müssen wesentlich stärker saure Bedingungen vorherrschen. Vergleicht man die Ausbeuten der verschiedenen Synthesewege wird deutlich, dass die Methode unter Verwendung von Chinolin die besten Ausbeuten liefert. Die Entschützung von **110** eignet sich gut, wenn das Acetal als Lagerform verwendet werden soll. Wird der Aldehyd für weitere Synthesen benötigt, ist die direkte Herstellungsart von Vorteil.

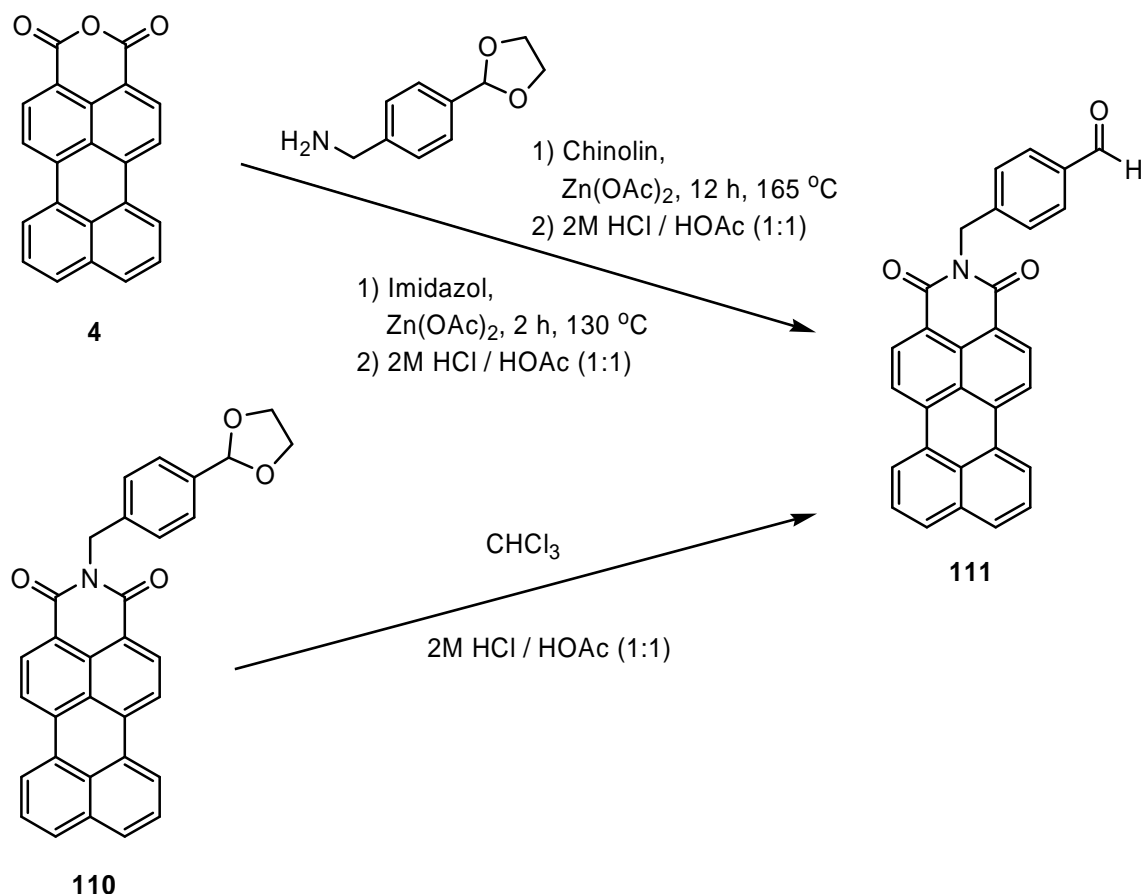
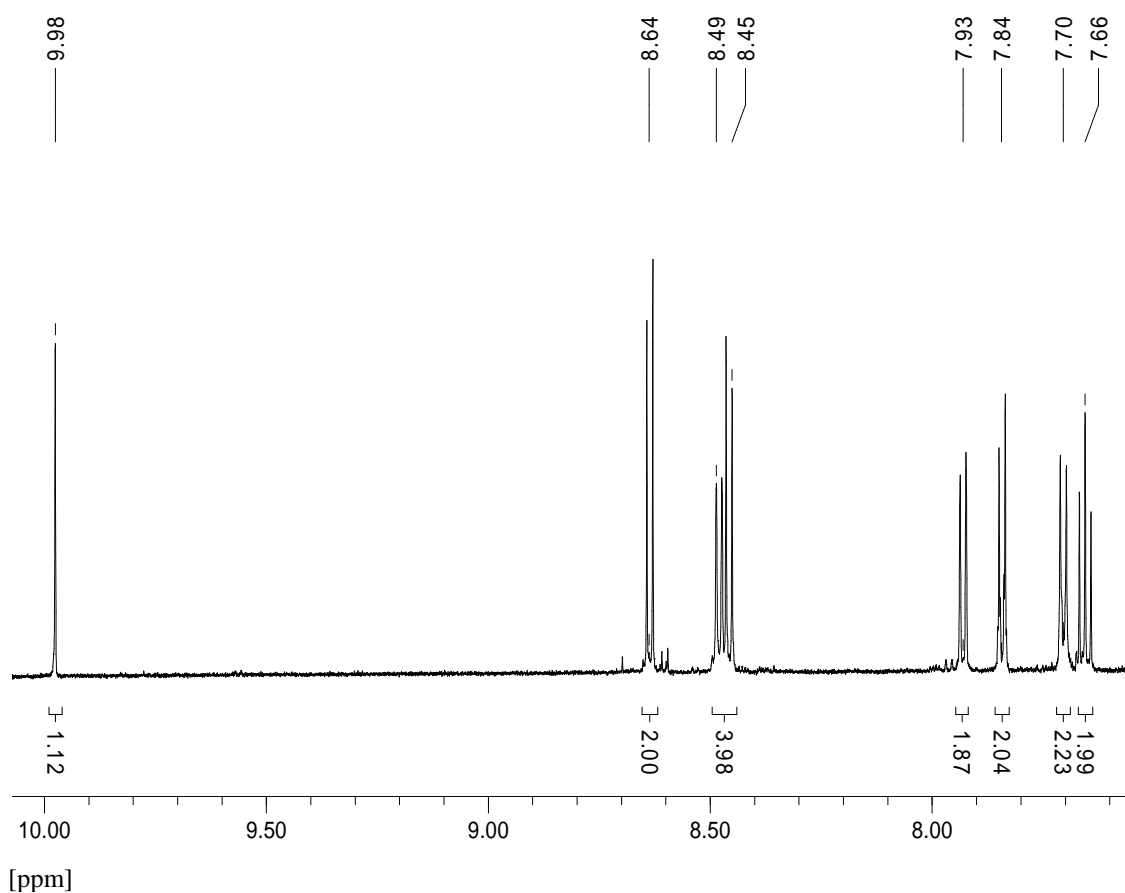


Abb. 103: Herstellung von *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**).

Das Massenspektrum von **111** zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 439$. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die gelungene Umsetzung durch das Erscheinen eines Singulets der Aldehydgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 9.98 ppm sichtbar. Die Signale des *para*-disubstituierten Phenylrings treten im Vergleich zu **110** leicht tieffeldverschoben bei 7.70 und 7.84 ppm auf, was durch den Einfluss der Aldehydgruppe erklärt werden kann. Die effektiven Kopplungskonstanten der beiden Dupletts betragen dabei jeweils 8.1 Hz. Der Kohlenstoff der Aldehydfunktion erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 191.9 ppm.

Abb.104: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **111** in CDCl_3 .

Im IR-Spektrum von **111** ist eine intensive Absorption bei 1646 cm^{-1} zu erkennen, welche der $(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung des Aldehyds zugeordnet werden kann. Das Fehlen einer $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Valenzschwingung der Acetalschutzgruppe bei 1070 cm^{-1} belegt die vollständige Hydrolyse des Acetals zum Aldehyd. Die Absorptionsmaxima des UV/Vis-Spektrums entsprechen mit 488.6 und 512.2 nm denen von **110**. Analog verhält es sich bei Betrachtung des Fluoreszenzspektrums, welches Maxima bei 546.0 und 584.8 nm aufweist. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **111** beträgt 91% .

B7.1.3 Synthese von *N*-{[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}perylene-3,4-dicarboximid (112)

Das Acetal **112** lässt sich analog **110** darstellen. Man erhitzt dabei **4** mit 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin in Chinolin unter Mikrowellenbestrahlung bzw. in geschmolzenem Imidazol und Zinkacetat-Dihydrat (siehe Abbildung 105). Aufgrund der Säurelabilität von **112** erfolgt auch hier sowohl die Synthese als auch die Aufarbeitung jeweils unter basischen Bedingungen. Auf eine säulenchromatographische Aufreinigung wird auf Grund der bereits beschriebenen Säurelabilität verzichtet. Stattdessen erhält man durch Fällung einer konzentrierten Lösung von **112** in Chloroform mit Methanol das Acetal **112** frei von Aldehydspuren als roten Feststoff.

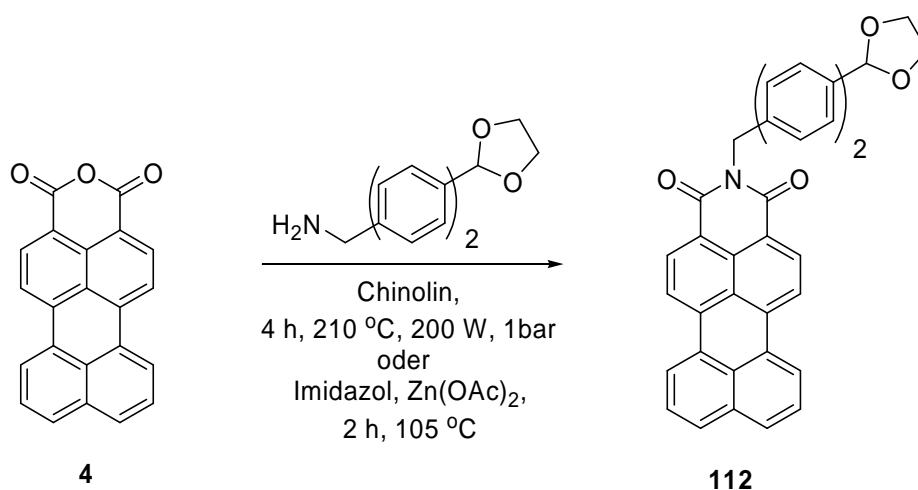


Abb. 105: Herstellung von *N*-{[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}perylene-3,4-dicarboximid (**112**).

Das Massenspektrum von **112** zeigt einen Molekülpeak bei $m/z = 560$ sowie das Fragment nach Abspaltung der Acetalschutzgruppe bei $m/z = 516$. In Übereinstimmung mit **110** erscheinen die Protonen des Acetalrings im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Multiplett bei 3.99 - 4.12 ppm bzw. als Singulett bei 5.79 ppm. Die benzyliche Methylengruppe ist als Singulett bei 5.42 ppm sichtbar (siehe Abbildung 106). Die charakteristischen Signale der Acetalschutzgruppe sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 65.3 und 103.4 ppm zu sehen. Im IR-Spektrum ist die acetalische (C-O-C)-Valenzschwingung bei 1076 cm^{-1} sichtbar. Die im UV/Vis-Spektrum auftretenden Absorptionsmaxima bei 487.0 und 508.8 nm entsprechen den Werten der bisher synthetisierten Perylenmonoimide. Auch das Fluoreszenzspektrum zeigt diese Übereinstimmung mit Emissionsmaxima bei 544.4 und 583.8 nm. Es wird eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % ermittelt.

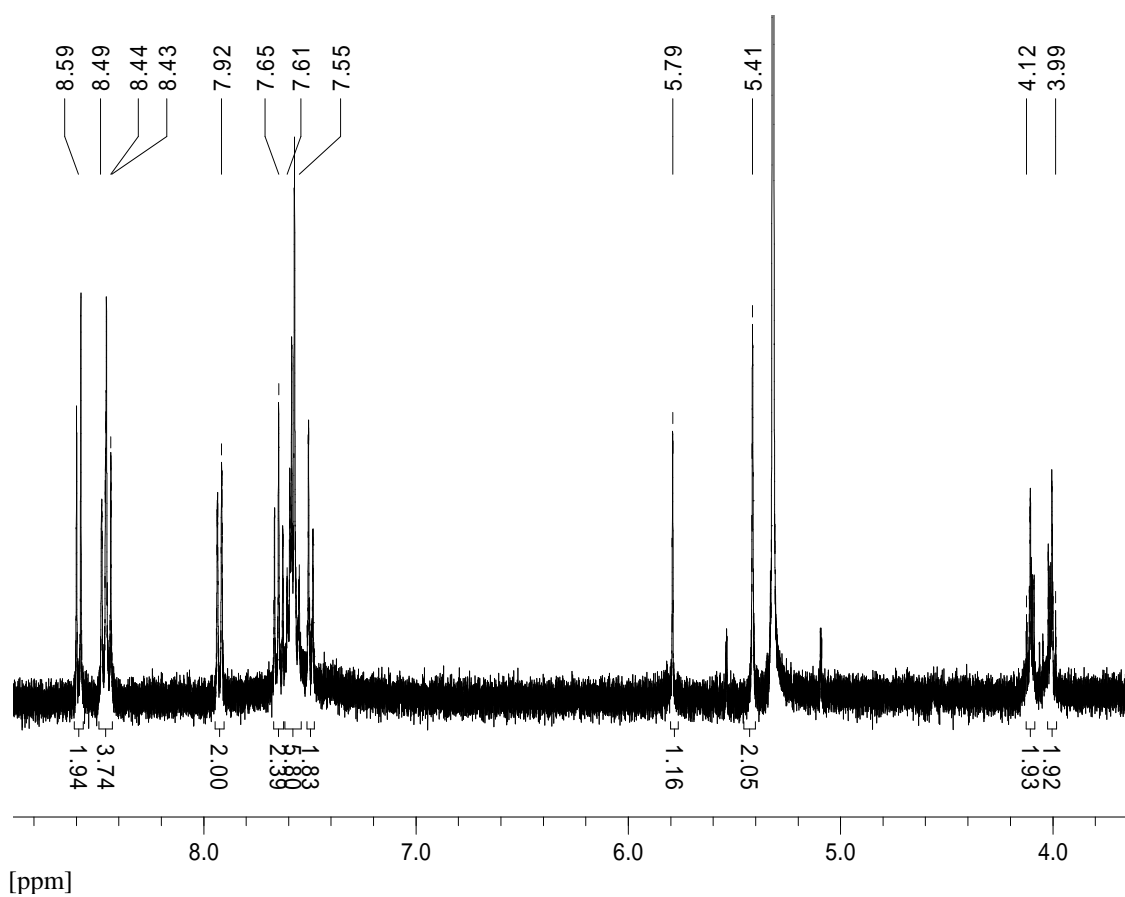


Abb. 106: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **112** in CD_2Cl_2 .

B7.1.4 Synthese von *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (113**)**

Aufgrund der Ergebnisse in B7.1.2 erfolgt die Synthese von **113** durch Kondensation von **4** mit 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin in Chinolin. Des Weiteren ist analog zu **111** die Herstellung durch säurekatalysierte Hydrolyse des Acetals **112** möglich. Analog zu **112** sind auch hier stark saure Bedingungen für eine vollständige Hydrolyse des Acetals **112** unabdingbar. Nach säulenchromatographischen Aufreinigung über Kieselgel kann der Aldehyd **113** als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande isoliert werden kann. Durch Fällern mit Methanol erhält man **113** als roten Feststoff (siehe Abbildung 107).

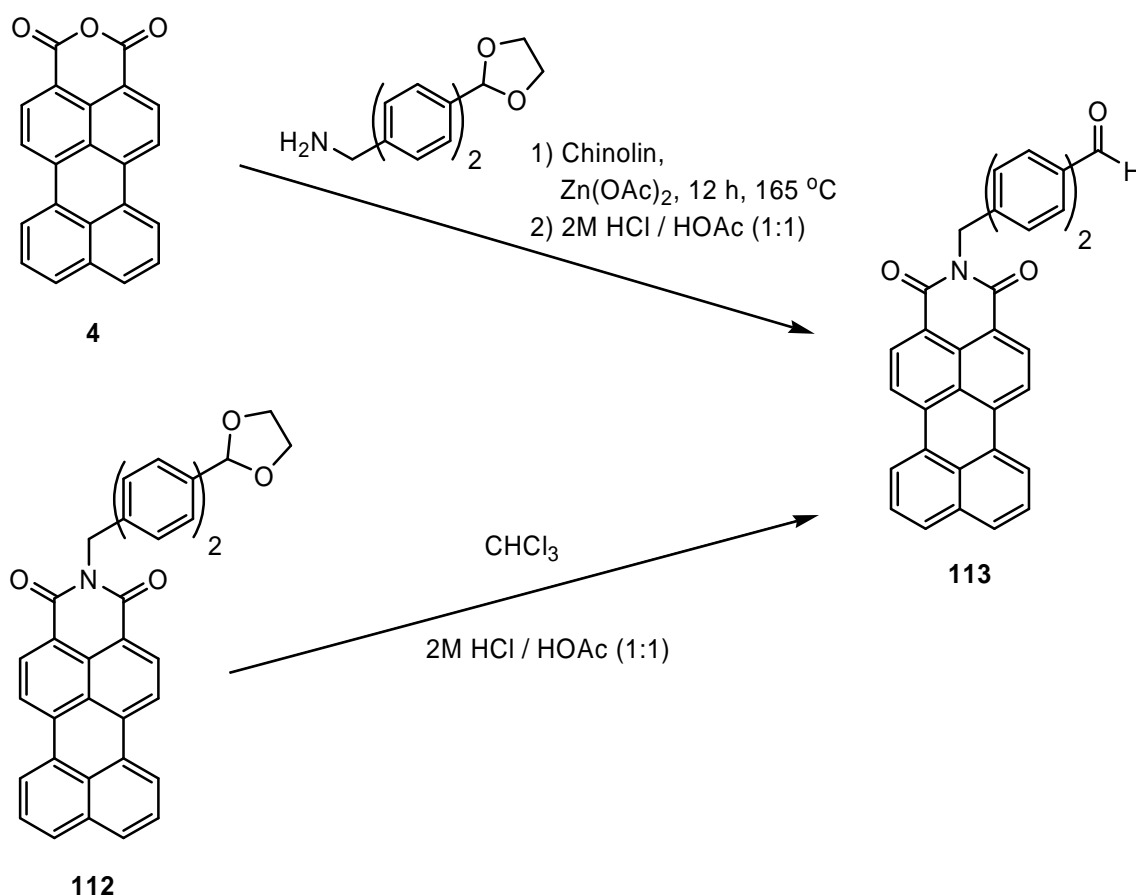


Abb. 107: Herstellung von *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**).

Im Massenspektrum von **113** erscheint der Molekülpeak bei $m/z = 516$ sowie das Fragment des Perylenkerns bei $m/z = 250$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den bereits bekannten Signalen des Perylenkerns sowie des Biphenyl-Substituenten das Singulett der Aldehydfunktion bei 10.0 ppm (siehe Abbildung 108). Das entsprechende Kohlenstoffsignal der Carbonylfunktion erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 191.9 ppm. Die Aldehydfunktion ist auch durch die Existenz einer zusätzlichen, intensiven (C=O)-Valenzschwingung bei 1648 cm^{-1} im IR-Spektrum dokumentiert. Das UV/Vis-Spektrum von **113** entspricht mit Absorptionen bei 487.4 und 511.4 nm ebenso wie das Fluoreszenzspektrum mit Maxima bei 545.1 und 583.8 nm den bisherigen Perylenmonoimiden. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt hierbei 100 %.

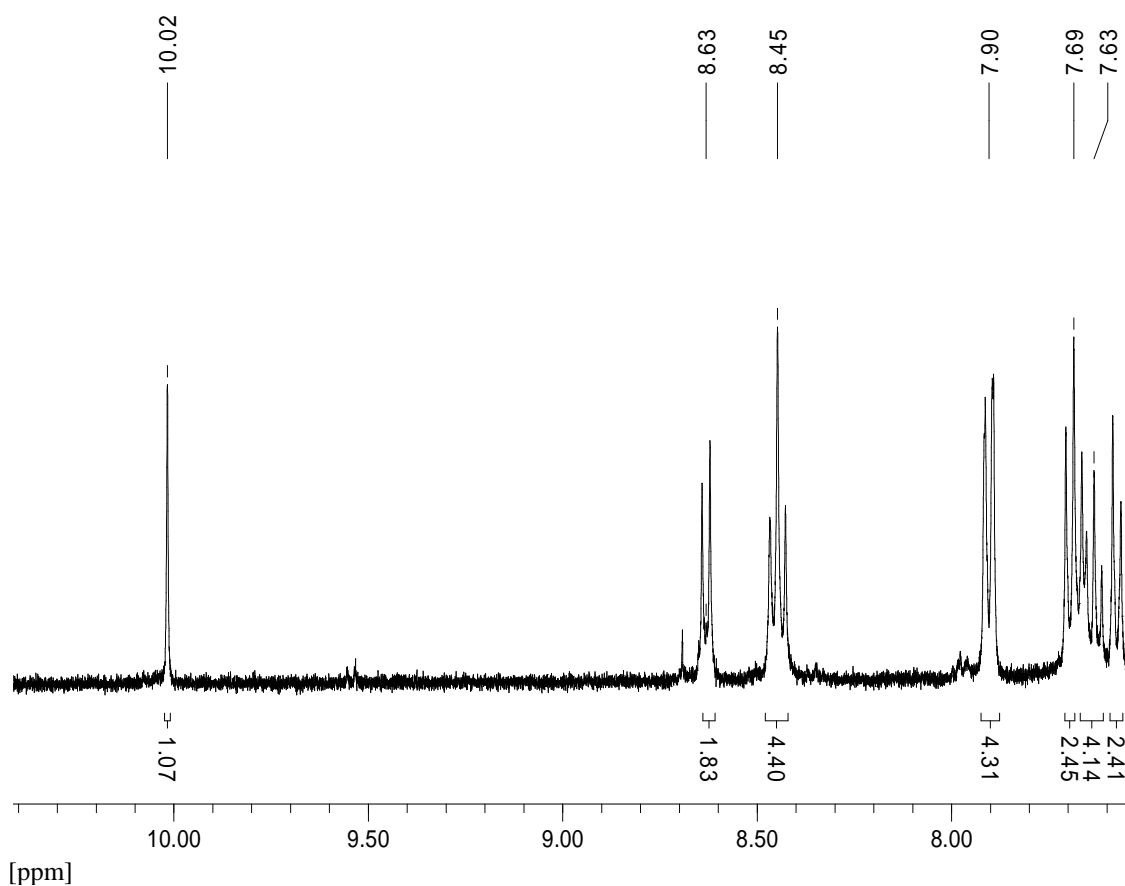


Abb. 108: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **113** in CDCl_3 .

B7.2 Fluoreszenzmarkierung nucleophiler Substrate

Wie vorstehend beschrieben, ist die Löslichkeit der Aldehyde **111** und **113** trotz fehlender stark löslichkeitssteigernder Gruppen ausreichend hoch, um sie in weiteren chemischen Umsetzungen einzusetzen. Deshalb soll diesem Kapitel - analog zu *B1.3.2.2* - die Fluoreszenzmarkierung primärer Amine mit **111** bzw. **113** untersucht werden. Die Bildung der entsprechenden Schiff'schen Basen verläuft nach dem gleichen Mechanismus, wie die Bildung entsprechender Imine auf Basis angularer Benzoperylenbisimide (vgl. *B1.3.2.2*).

Im Vergleich zu den bisher eingesetzten aldehydfunktionalisierten Perylen- bzw. Benzoperylenderivaten sind Perylenmonoimide relativ elektronenreich, was den Angriff von Nucleophilen eventuell erschweren könnte. Zur Evaluation dieser Annahme lässt man die Aldehyde **111** und **113** mit diversen primären Aminen reagieren und untersucht die Reaktionsprodukte auf die Bildung entsprechender Imine.

Zunächst lässt man **111** bzw. **113** mit einem Überschuss Anilin zu den Iminen **114** bzw. **115** reagieren (siehe Abbildung 109). Nach destillativer Entfernung des Anilins erhält man einen roten Feststoff. Auf eine säulenchromatographische Aufreinigung wird wie bei den bisher beschriebenen Iminen aus Gründen der Hydrolyseempfindlichkeit verzichtet. Stattdessen löst man das Rohprodukt in wenig Chloroform und fällt es mit Methanol aus.

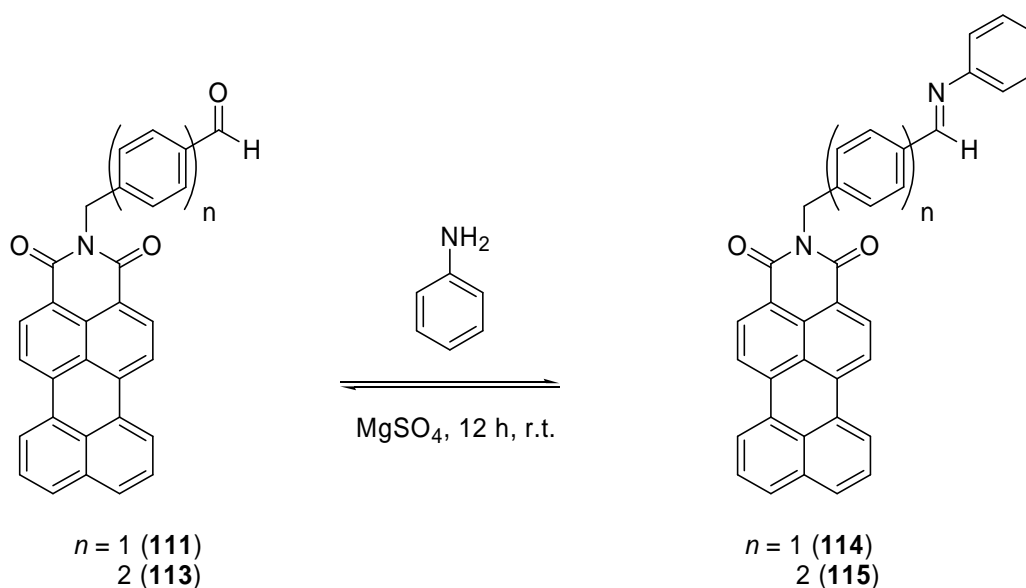


Abb. 109: Herstellung der Imine **114** bzw. **115**.

Das Massenspektrum bestätigt die Entstehung von der Imine **114** bzw. **115** durch das Auftreten des Molekülpeaks bei $m/z = 515$ bzw. 591. Die hochauflösende Masse stimmt in beiden Fällen gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Im ^1H -NMR-Spektrum ist neben den bereits bekannten aromatischen Signalen des Perylengrundgerüsts und des Spacers ein zusätzliches Singulett bei 8.48 bzw. 8.51 ppm zu sehen, welches dem Proton der Iminfunktion von **114** bzw. **115** zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 110). Die dem Anilinrest zuzuordnenden aromatischen Protonen äußern sich in Form mehrerer Multiplets zwischen 7.15 und 7.45 ppm. Während im ^1H -NMR-Spektrum von **115** keine Aldehydsignale sichtbar sind, erscheint im ^1H -NMR-Spektrum von **114** zusätzlich noch das Aldehydsignal als Singulett bei 9.96 ppm. Aus den Intensitäten der Protonensignale ergibt sich im Falle der Reaktion von **111** mit Anilin ein Verhältnis von 51 % **114** und 49 % **111**. Dies belegt neben dem unvollständigen Umsatz von **111** zu **114** aber auch die ausschließliche Bildung des Imins **115** (siehe Abbildung 110).

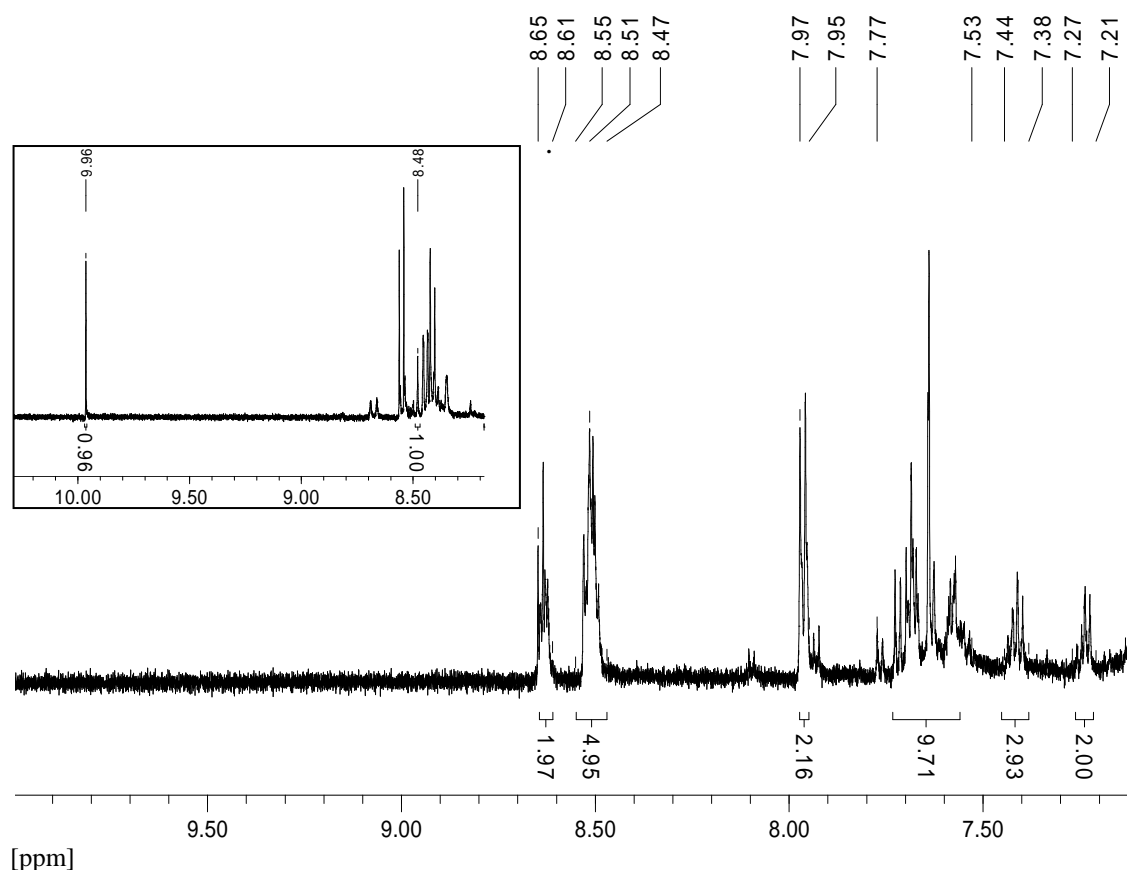


Abb.110: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von **115** und **114** (kleine Graphik) in CD_2Cl_2 .

Die Signale der Iminkohlenstoffe erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 144.4 bzw. 155.8 ppm und liegen damit im für derartige Kohlenstoffe charakteristischen Bereich. Die

Absorptionsmaxima der UV/Vis- und Fluoreszenzspektren entsprechen den Werten der Aldehyde **111** bzw. **114**. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 88 bzw 93 %. Diese durch die Derivatisierung erhaltene sehr hohe Fluoreszenzintensität zeigt, dass die Aldehyde **111** und **114** gut zur Fluoreszenzmarkierung primärer Amine geeignet sind.

Nach der gelungenen Fluoreszenzmarkierungen aromatischer Systeme soll nun die Kondensation eines aliphatischen Amins mit den Fluorophoren erfolgen. Dies soll anhand der Reaktion der Aldehyde **111** und **113** mit *n*-Butylamin demonstriert werden (siehe Abbildung 111). Die Reaktion verläuft analog *B1.3.2.2* in einer auf einen *pH*-Wert von fünf angesäuerten chloroformhaltigen Lösung und liefert nach entsprechender Aufarbeitung die Imine **116** bzw. **117** als rote Feststoffe. Aufgrund der bereits erläuterten Hydrolyseempfindlichkeit wird auf eine säulenchromatographische Aufreinigung verzichtet.

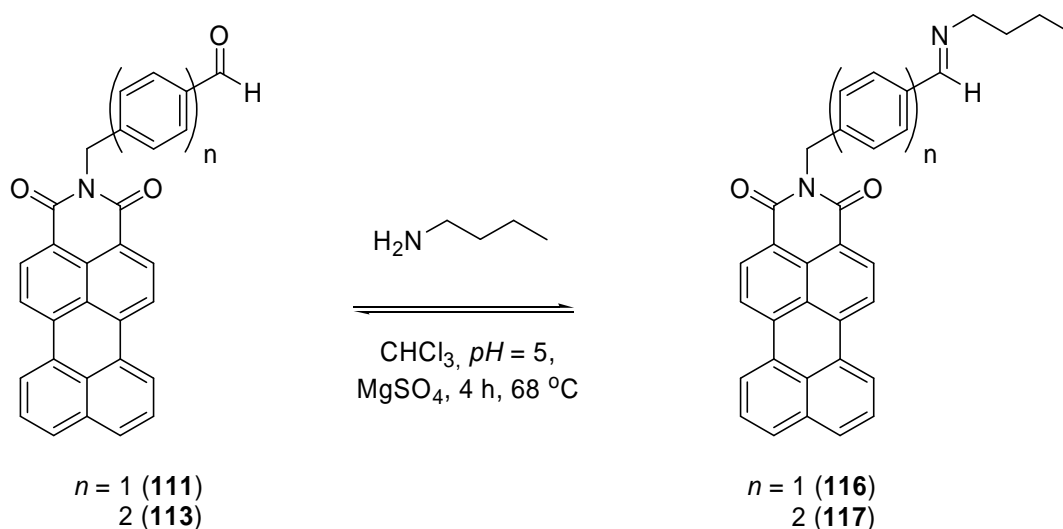


Abb. 111: Herstellung der Imine **116** bzw. **117**.

Der Molekülpeak der Imine **116** bzw. **117** erscheint im Massenspektrum bei $m/z = 494$ bzw. 571. Die Bildung beider Verbindungen wird durch die hochauflösende Massenspektroskopie belegt. Jedoch handelt es sich in beiden Fällen um nicht vollständige Umsetzungen der jeweiligen Aldehyde, was man an den, im ^1H -NMR weiterhin sichtbaren Signal des jeweiligen aldehydischen Protons bei ca. 10 ppm erkennen kann. Dieses ist zusätzlich zum entsprechenden Singulett des Protons der Iminfunktion bei 8.28 bzw. 8.47 ppm zu erkennen. Durch Vergleich der Intensitäten der beiden Signale lässt sich eine Iminbildung von 72 bzw. 57 % bestimmen. Die charakteristischen Signale des Butylrestes sind bei beiden Iminen klar ersichtlich. Die endständige Methylgruppe äußert sich in einem Triplett bei 0.92 bzw.

0.95 ppm, ebenso wie die, dem Stickstoff der Iminfunktion benachbarte Methylengruppe bei 3.56 bzw. 3.23 ppm. Die beiden mittelständigen Methylengruppen des Butylrestes erscheinen in Form zweier Multipletts im Bereich von 1.31 - 1.67 ppm (siehe Abbildung 112). Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist der Iminkohlenstoff als charakteristisches Signal bei 159.9 bzw. 148.2 ppm sichtbar. Die Maxima des UV/Vis-Absorptions- und der Fluoreszenzspektren beider Aldimine sind annähernd identisch mit den bisherigen Perylenmonoimiden. Es lässt sich eine Fluoreszenzquantenausbeute von 97 bzw. 100 % ermitteln.

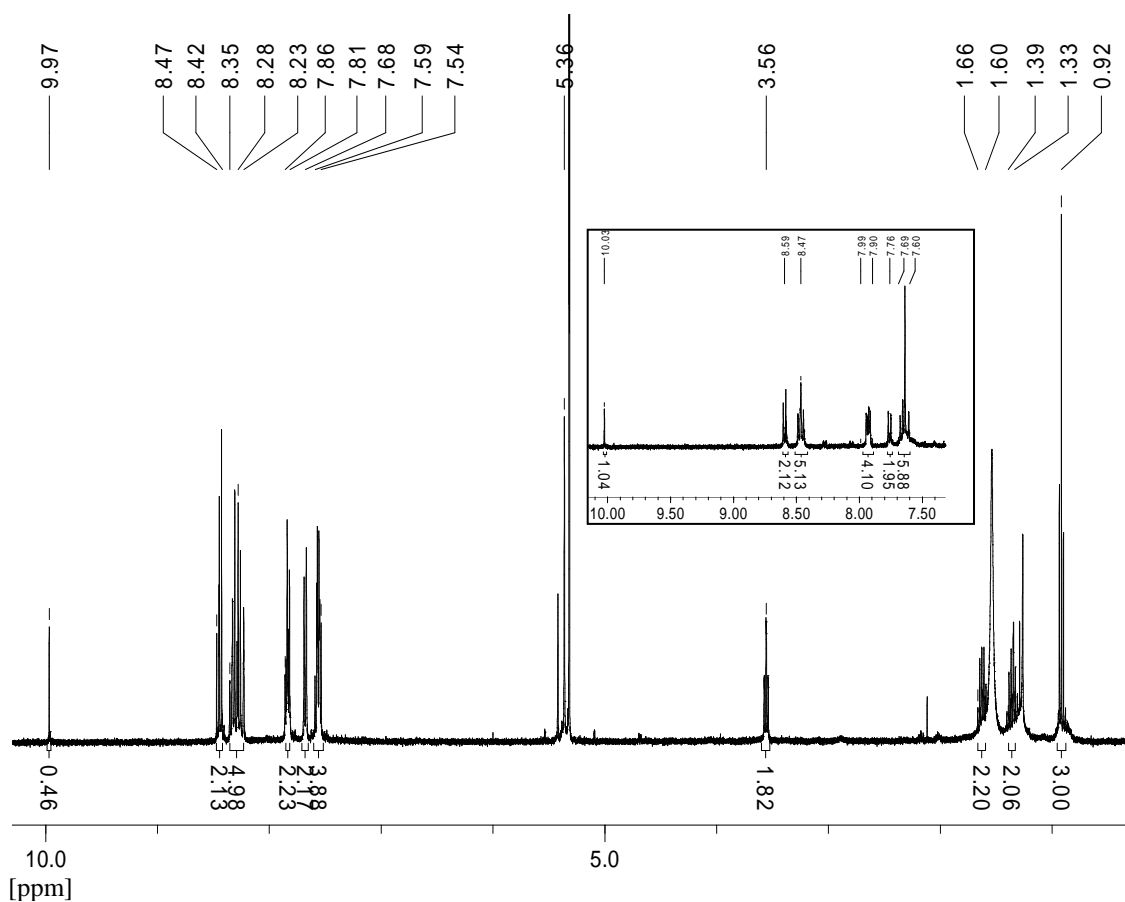


Abb.112: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von **116** und **117** (kleine Graphik) in CD_2Cl_2 .

Abschließend soll anhand der Reaktion von **111** und **113** mit *p*-Aminobenzoesäure (PABA) die Fluoreszenzmarkierung von Aminosäuren veranschaulicht werden. In Analogie zu B1.3.2.2 setzt man PABA mit **111** bzw. **113** in einem leicht angesäuerten Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Ethanol (5:2) um (siehe Abbildung 113). Nach Aufarbeitung können die Imine **118** bzw. **119** als rote Feststoffe gewonnen werden.

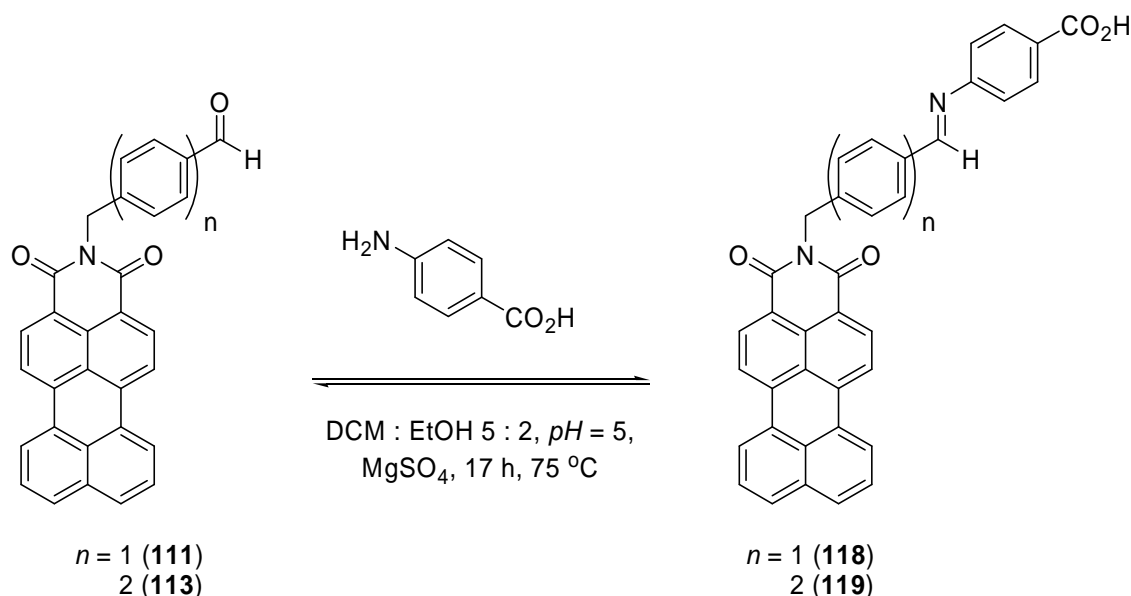


Abb. 113: Herstellung der Imine **118** bzw. **119**.

Das Massenspektrum bestätigt eine erfolgreiche Bildung von **118** bzw. **119** durch das Auftreten eines Molekülpeaks bei $m/z = 559$ bzw. 634 ebenso wie die entsprechenden, hochaufgelösten Massen. Die (O-H)-Valenzschwingung der Carbonsäurefunktion ist im IR-Spektrum als schwache, aber stark verbreiterte Absorption im Bereich von ca. 3100 – 3400 cm^{-1} zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Proton der Iminfunktion jeweils bei 7.82 ppm und ist damit im Vergleich zu den bisherigen Iminsignalen etwas hochfeldverschoben. Dies liegt möglicherweise daran, dass aus Löslichkeitsgründen zur Aufnahme des NMR-Spektrums ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Methanol (10:1) verwendet wird. Das Auftreten eines aldehydischen Singulets bei ca. 10 ppm zeigt, dass **111** bzw. **113** auch mit PABA nicht vollständig abregiert. Der Umsatz lässt sich aus den NMR-Intensitäten mit 55 bzw. 66 % bestimmen. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren gleichen denen der bisherigen Imine. Die Fluoreszenzquantenausbeuten betragen 88 bzw. 100 % (siehe Abbildung 114).

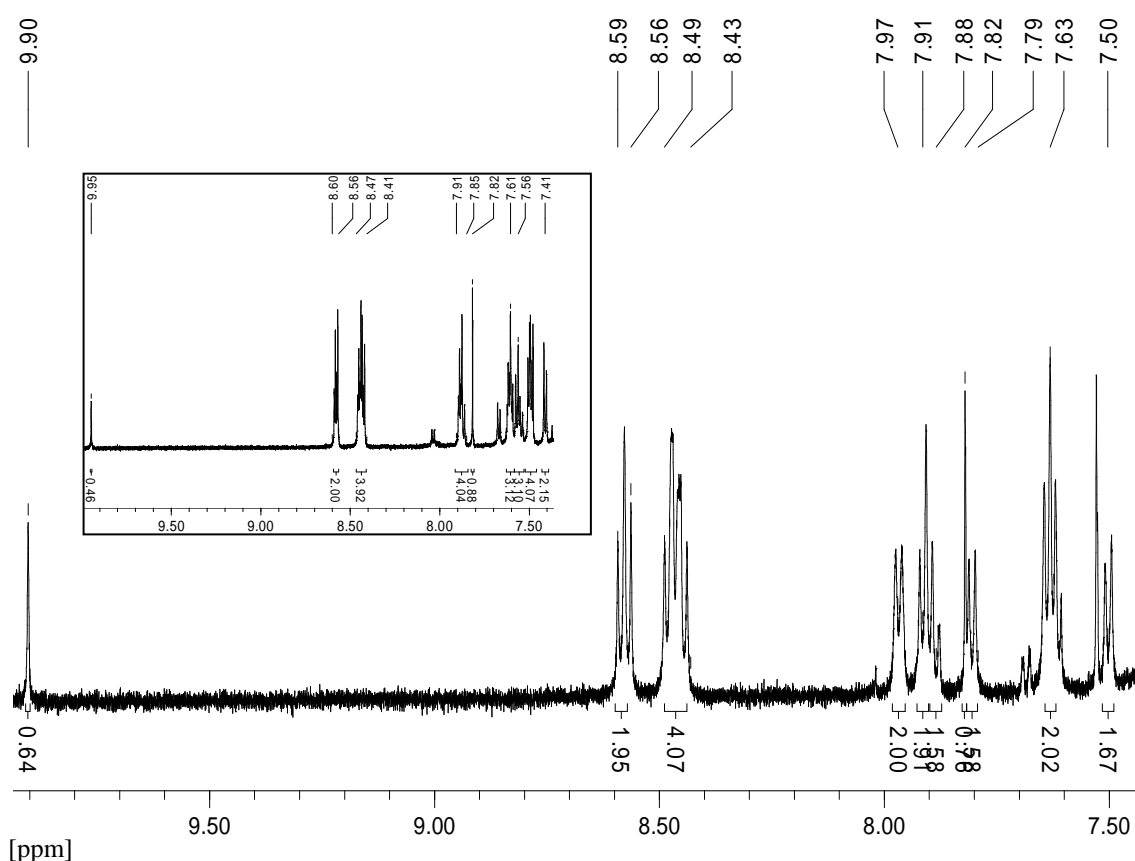


Abb.114: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von **118** und **119** (kleine Graphik) in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (10:1).

Zusammenfassend kann man resümieren, dass aldehydfunktionalisierte Perylenmonoimide, trotz fehlender stark löslichkeitssteigerender Substituenten - wie sie entsprechend funktionalisierte Perylenbisimidderivate^[27] besitzen - sehr gut zur Fluoreszenzmarkierung aliphatischer und aromatischer Aminen sowie zur Kopplung an Aminosäuren geeignet sind.

B8 Fluoreszenzmarkierung von Katalase

Nachdem die Fluoreszenzmarkierung der niedermolekularen Amine sowohl mit den funktionalisierten angularen Benzoperylenbisimiden **21** bzw. **24** als auch mit den Perylenmonoimiden **111** bzw. **113** erfolgreich gelungen ist, stellt sich nun die interessante Frage, ob eine derartige Markierung auch an makromolekularen, freie Aminofunktionen tragenden Biomolekülen möglich ist. Hierfür soll im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch das Enzym Katalase eingesetzt werden. Katalase ist ein natürlich vorkommendes Enzym, welches die Zersetzung des Zellgifts Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser katalysiert. Sie kommt in allen tierischen Organismen, besonders in der Leber und in Erythrozyten vor. Darüber hinaus findet sie sich auch in pflanzlichen Zellen sowie bei fast allen aeroben Mikroorganismen. Katalase wirkt durch die schonende Zersetzung des Wasserstoffperoxids der Bildung von freien, cytotoxischen Hydroxylradikalen durch die *Fenton-Reaktion* entgegen.^[109] Strukturell ist das ubiquitäre Enzym ein tetrameres Hämprotein mit jeweils einer Häm-Gruppe als katalytisch aktives Zentrum sowie einem Äquivalent NADPH (Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid-Phosphat), welches das Enzym vor Oxidation durch H_2O_2 schützt.^[110] Abbildung 115 zeigt eine monomere Untereinheit der Rinderleberkatalase.

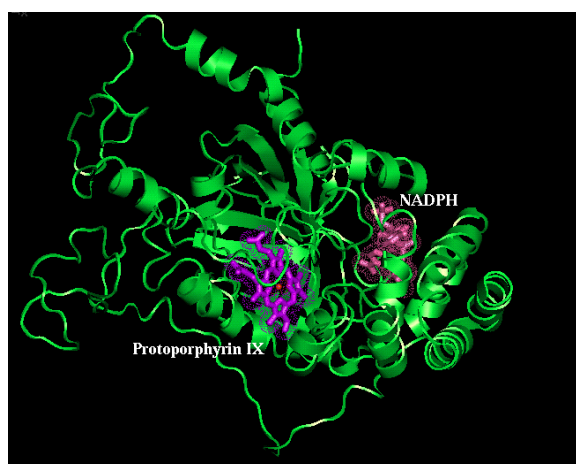


Abb. 115: Aus Rinderleber isoliertes Katalasemonomer mit Hämgruppe und NADPH.^[111]

Katalase zeigt eine, für Enzyme einzigartige Thermo- und *pH*-Stabilität. Eine erhebliche Abnahme der Katalaseaktivität ist erst bei Temperaturen über 80 °C zu beobachten. Dieser Effekt wird mit der Veränderung der Sekundärstruktur bzw. der Ausbildung von Dimeren des Enzyms erklärt.^[109a] Ein Monomer umfasst eine 506 Aminosäuren lange Polypeptidkette mit einem Molekulargewicht von 57000 g/mol.^[110] Die basischen Seitengruppen der zahlreichen inkorporierten L-Lysin- und L-Arginineinheiten sowie die als *N*-Terminus bezeichneten freien

Aminogruppen an den Enden des Enzyms sollten gut zur Fluoreszenzmarkierung geeignet sein (siehe Abbildung 116).

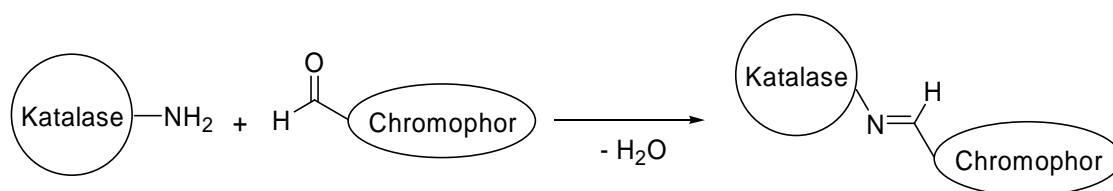


Abb. 116: Allgemeine Darstellung der Reaktion aldehydfunktionalisierter Chromophore mit primären Aminogruppen der Katalase.

B8.1 Markierung von Katalase mit funktionalisierten Perylen- bzw. Benzo[ghi]perylenimiden

B8.1.1 Markierung von Katalase mit funktionalisierten Perylenbisimiden

Die Markierung von Katalase mit aldehydfunktionalisierten Perylenbisimiden ist bereits von *T. Becherer* beschrieben.^[27] Dabei lässt sich markierte Katalase durch Umsatz mit den Fluorophoren in den Lösemitteln Dimethylsulfoxid (DMSO) oder *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Zugabe von DCC bei Reaktionstemperaturen von 40 bis 50 °C gewinnen. In Analogie zur Reaktion niedermolekularer Amine mit Aldehyden sind die Farbstoffe über Schiff'sche Basen kovalent mit der Katalase verknüpft. Auf diese Weise erhält man intensiv rot gefärbte Katalase, welche sich auch durch mehrmaliges Waschen mit Chloroform und anschließendes tagelanges Lagern in Chloroform nicht entfärbt.

B8.1.2 Markierung von Katalase mit Benzo[ghi]perylentrisimiden

Unter *B6.3.1* werden die aldehydfunktionalisierte Benzoperylentrisimide **103** und **105** zum Aufbau der Corrol-Bichromophore **104** bzw. **106** verwendet. Die Aldehyde **103** bzw. **105** können aber auch zur Katalasemarkierung eingesetzt werden. Bei analoger Reaktionsführung wie unter *B8.2* beschrieben, erhält man gelb gefärbte, intensiv fluoreszierende Katalase, die sich auch nach mehrmaligem Waschen mit Chloroform nicht entfärbt. Im Festkörperfluoreszenzspektrum sieht man ein breites Emissionsmaximum bei ca. 570 nm, welches im Bereich der Festkörperfluoreszenz von Benzoperylentrisimiden liegt^[16] (siehe Abbildung 117).

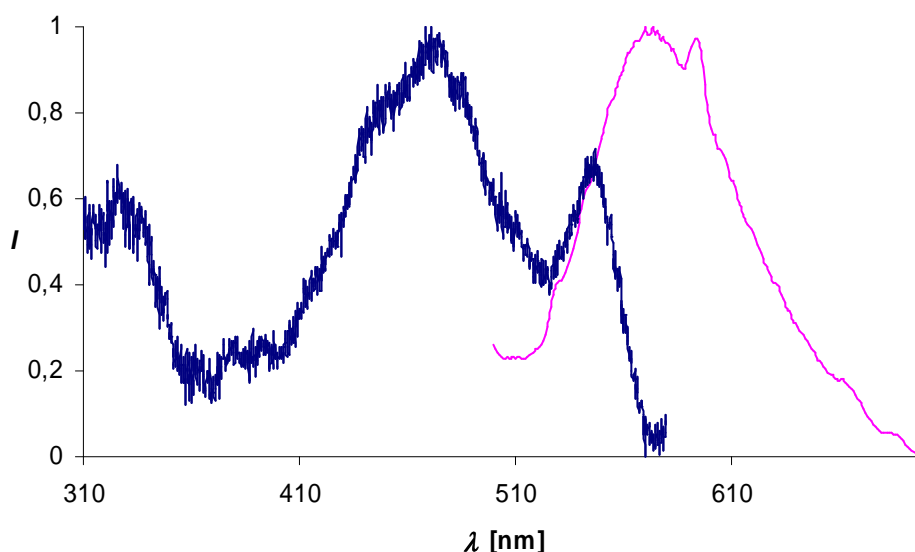


Abb. 117: Katalase unbehandelt (oben links), Katalase mit **103** markiert (oben mitte), Katalase mit **105** markiert (oben rechts); Festkörperfluoreszenzspektrum (magenta) und Festkörperfluoreszenzanregungsspektrum (blau) der mit **103** markierten Katalase (unten).

Für eine eventuelle zukünftige Anwendung im biomedizinischen Bereich ist allerdings die Einhaltung physiologischer Bedingungen von zentraler Bedeutung. In diesem Zusammenhang ist die Verwendung des zur Aldehydaktivierung eingesetzten DCC's sehr problematisch. Erstaunlicherweise ist die Katalasemarkierung mit **103** bzw. **105** auch ohne Zusatz von DCC bei ansonsten gleichbleibenden Reaktionsparametern möglich. Da sich keine signifikanten Intensitätsunterschiede der markierten Katalase mit und ohne DCC-Zusatz feststellen lassen, ist die Annahme der DCC-unterstützten Aktivierung^[28] der Aldehydfunktion widerlegt. Um noch mildere Bedingungen zu prüfen, werden die Markierungsreaktionen bei exakt 38 °C durchgeführt. Auch dies führt zu keiner wesentlichen Reaktionsveränderung. Zur Überprüfung der Enzymaktivität der markierten Katalase werden einige Flocken des gefärbten Enzyms mit einem Tropfen wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Ein Kontrollversuch mit unbehandelter Katalase führt zum sofortigen und starken Aufschäumen,

welches durch den freigesetzten Sauerstoff hervorgerufen wird. Ein derartiger Aktivitätstest zeigt, dass die Enzymaktivität bei Markierung mit den Aldehyden **103** bzw. **105** bei Verwendung des Lösungsmittels NMP vollständig erhalten bleibt, während eine analoge Markierung unter Verwendung des Lösungsmittels DMSO zur vollständige Desaktivierung der Enzymaktivität führt. Die Behandlung des Enzyms mit DMSO führt offensichtlich zum Verlust der katalytischen Fähigkeiten. Dies ist umso erstaunlicher, da DMSO im Vergleich zu NMP als deutlich weniger toxische Lösungsmittel bekannt ist und daher auch in biochemischen und medizinischen Applikationen eingesetzt wird.^[112] Ein möglicher, jedoch rein spekulativer Grund für die Deaktivierung der Enzymaktivität könnte die nachgewiesene cytotoxische Wirkung von DMSO in konzentrierter Form sein.^[113]

B8.1.3 Markierung von Katalase mit angularen Benzo[ghi]perylenbisimiden

Mit den unter B8.1.2 optimierten Reaktionsbedingungen lassen sich auch die aldehydfunktionalisierten angularen Bisimide **21** bzw. **24** mit Katalase umsetzen. Man erhält hierbei ebenfalls gelb-orange markierte Katalase, welche in Analogie zur Markierung mit den Aldehyden **103** bzw. **105** ihre Aktivität bei Verwendung von NMP behält, wohingegen Selbige bei Verwendung von DMSO vollständig verschwindet. Abbildung 118 zeigt das Festkörperfluoreszenzspektrum der mit **21** markierten Katalase. Das darin sichtbare Emissionsmaximum bei ca. 590 nm entspricht den Festkörperemissionsmaxima angularer Benzoperylenbisimide.



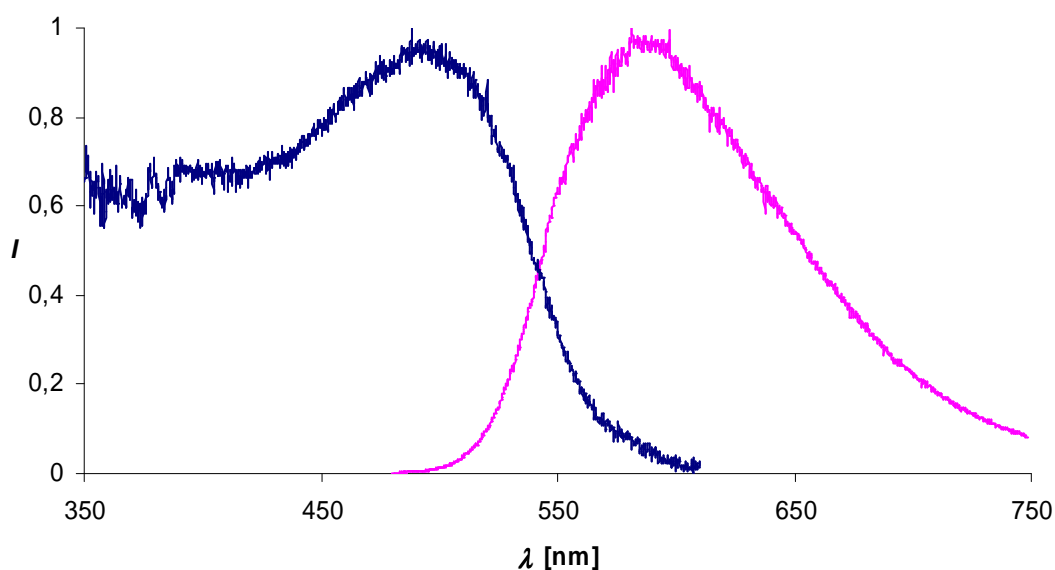


Abb. 118: Katalase unbehandelt (oben links), Katalase mit **21** markiert (oben mitte), Katalase mit **24** markiert (oben rechts); Festkörperfluoreszenzspektrum (magenta) und Festkörperfluoreszenzanregungsspektrum (blau) der mit **21** markierten Katalase (unten).

B8.1.4 Markierung von Katalase mit funktionalisierten Perylenmonoimiden

Die in Kapitel B7.1 entwickelten Aldehyde **111** bzw. **113** können ebenso wie die bisherigen Aldehyde mit Katalase in NMP bzw. DMSO umgesetzt werden. Auch hier erhält man intensiv rot gefärbte Katalase, deren Enzymaktivität in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen lediglich bei Verwendung des Lösungsmittels NMP aufrechterhalten bleibt. Die markierten Katalasen zeigen im Festkörperfluoreszenzspektrum breite Maxima bei ca. 650 nm die damit im für Perylenmonoimide erwarteten Bereich liegen.^[12]



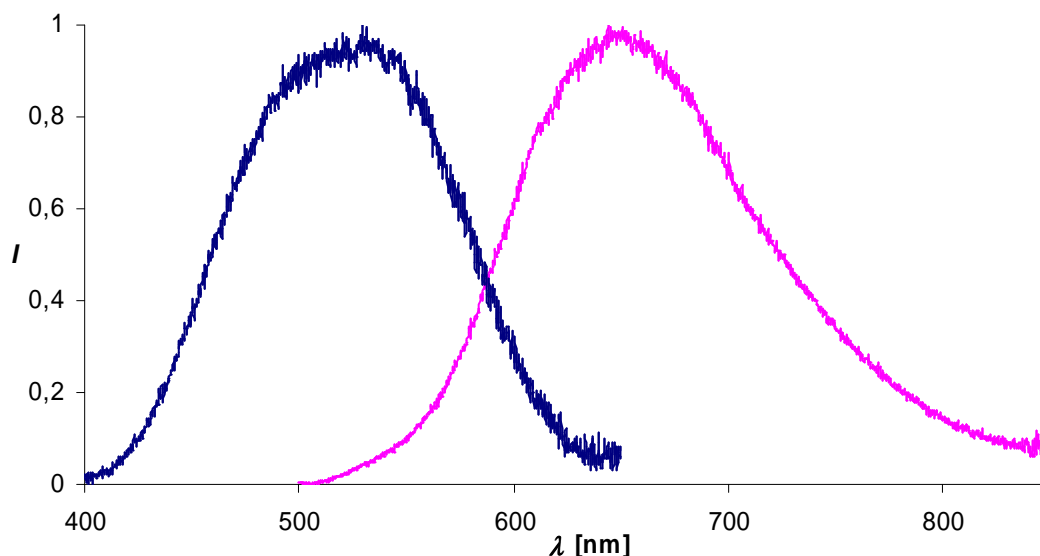


Abb. 119: Katalase unbehandelt (oben links), Katalase mit **111** markiert (oben mitte), Katalase mit **113** markiert (oben rechts); Festkörperfluoreszenzspektrum (magenta) und Festkörperfluoreszenzanregungsspektrum (blau) der mit **111** markierten Katalase (unten).

B8.2 Markierung von Katalase mit Perylen- bzw. Benzo[ghi]peryleneanhydriden

Nachdem in den bisherigen Fällen die Markierung stets mit einem aldehydfunktionalisierten Chromophor erreicht worden ist, soll nun die Fähigkeit der entsprechenden Carbonsäureanhydride zur Markierung von Katalase untersucht werden. Wie bereits ausführlich im Rahmen dieser Arbeit erläutert worden ist, reagieren die Carbonsäureanhydride sämtlicher Perylen- bzw. Benzoperylenderivate mit primären Aminen zu den entsprechenden Carbonsäureimiden (siehe Abbildung 120).

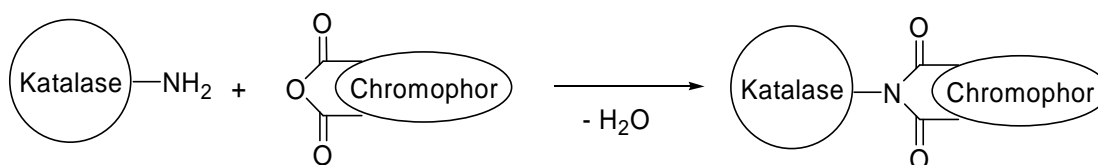


Abb. 120: Allgemeine Darstellung der Reaktion von Chromophoren mit Carbonsäureanhydridfunktion mit primären Aminogruppen der Katalase.

Dies sollte prinzipiell auch mit einem makromolekularen Amin möglich sein. Dazu lässt man *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**) in NMP in bewährter Art und Weise mit Katalase reagieren. Überraschenderweise erhält man auch in diesem Fall intensiv

rot gefärbte Katalase, welche bei Verwendung von NMP als Lösungsmittel im vollen Besitz ihrer katalytischen Fähigkeiten bleibt. Analoge Umsetzungen mit den Benzoperylentrisimid- bzw -bisimidanhydriden **7** und **12** liefern ebenso intensiv gelb-orange gefärbte Katalase. Die Festkörperfluoreszenzmaxima entsprechen den Werten der mit den entsprechenden Carbonsäureimiden markierten Katalase. Lediglich bei der Umsetzung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid **4** erhält man unmarkierte Katalase, was vermutlich mit der nur sehr mäßigen Löslichkeit von **4** in organischen Lösungsmitteln zu erklären ist. Abbildung 121 zeigt die mit diversen Carbonsäureanhydriden markierte Katalase sowie das Festkörperfluoreszenzspektrum der Markierung von Katalase mit **72**. Darin sind die für Perylenbisimide charakteristischen drei Emissionsbanden bei 527.8, 574.1 und 620.3 nm zu sehen. Ähnliche Fluoreszenzmaxima für Perylenbisimide sind in der Literatur beschrieben, was die Bildung einer Imidfunktion belegt.^[114]

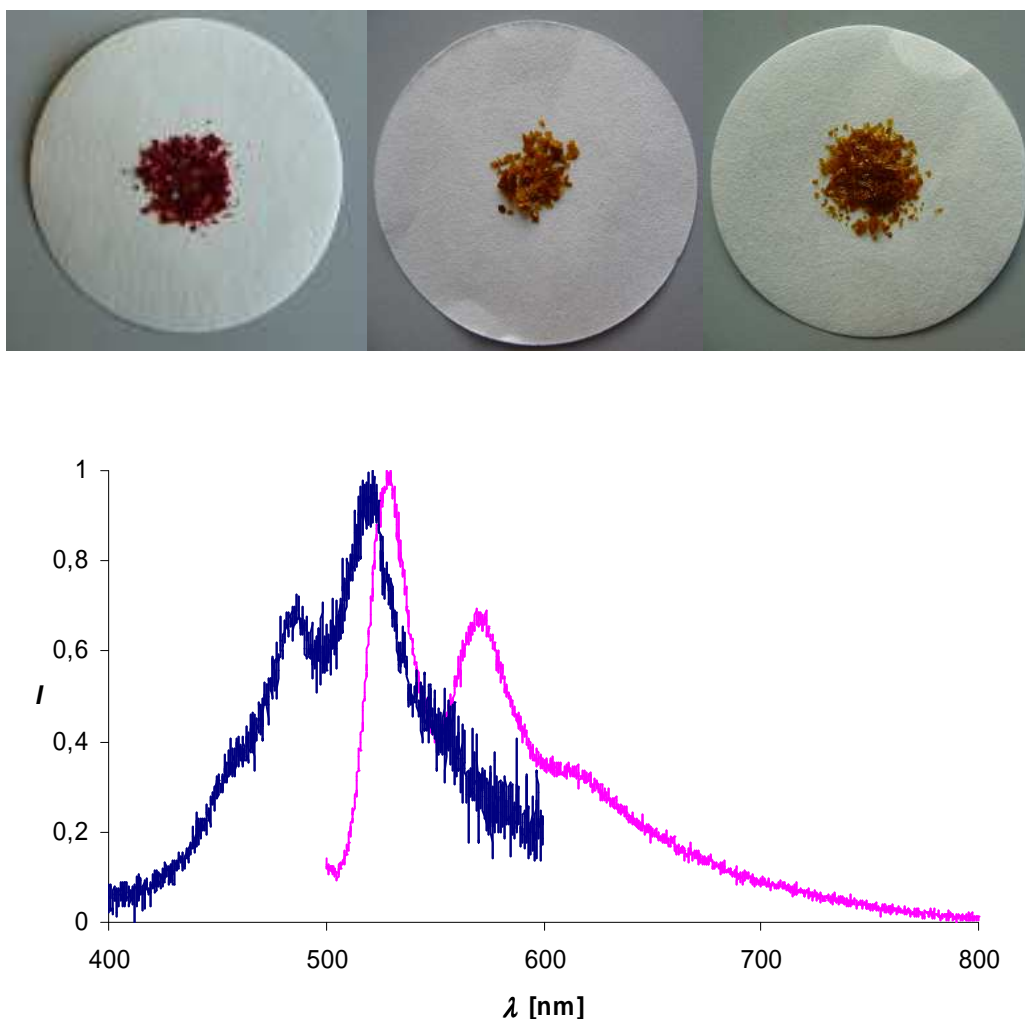


Abb. 121: Katalase mit **72**, **7** und **12** markiert (oben von links nach rechts), Festkörperfluoreszenzspektrum(magenta) und Festkörperfluoreszenzanregungsspektrum (blau) der mit **72** markierten Katalase (unten).

B8.3 Einfluss des Lösungsmittels auf den Erhalt der Enzymaktivität

Zur genaueren Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf den Erhalt der katalytischen Fähigkeiten der Katalase werden die Chromophore **7** und **72** in einer Reihe weiterer Lösungsmittel nach der bisher bewährten Methode umgesetzt. Abbildung 122 zeigt die Ergebnisse des Screenings:

Lösungsmittel	Chromophor	Markierung	Enzymaktivität
NMP	7, 12, 21,24, 72,104,106 111,113	positiv	positiv
DMSO	7, 12, 21,24, 72,104,106 111,113	positiv	negativ
DMF	72, 7	positiv	positiv
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	72, 7	positiv	positiv
1-Methyl-2-piperidon	72, 7	positiv	positiv
<i>N</i> -Methylformanilid	72, 7	negativ	positiv
DMPU	72, 7	negativ	positiv
DMEU	72, 7	negativ	positiv
Dioxan	72, 7	negativ	positiv
THF	72, 7	negativ	positiv
Ethylenglykoldimethylether	72, 7	negativ	positiv
Tetramethylharnstoff	72, 7	negativ	positiv
Ethylencarbonat,	72, 7	negativ	positiv
Sulfolan,	72, 7	negativ	positiv
<i>tert</i> -Amylalkohol,	72, 7	negativ	positiv
Aceton,	72, 7	negativ	positiv

Abb. 122: Markierungsversuche von Katalase mit **72** und **7** in verschiedenen Lösungsmitteln

Wie aus Abbildung 122 ersichtlich gelingt eine Enzymmarkierung unter Erhalt der katalytischen Aktivität auch mit den dipolar aprotischen Lösungsmitteln DMF, *N,N*-Dimethylacetamid und 1-Methyl-2-piperidon. Überraschenderweise gelingt eine Markierung mit dem strukturell ähnlichen *N*-Methylformanilid nicht, die Aktivität der Katalase bleibt

jedoch trotz der bedenklichen Toxikologie der verwendeten Lösungsmittel unverändert erhalten. Bei einer Reihe weiterer dipolar aprotischer Lösungsmittel wie DMPU, DMEU, Tetramethylharnstoff, Sulfolan und Aceton ist ein Markierungsversuch nicht erfolgreich.

Zusammenfassend zeigt sich, dass eine Markierung nur in ausgewählten, dipolar aprotischen Lösungsmitteln möglich ist. Jedoch bleibt die Enzymaktivität selbst bei nicht erfolgreicher Markierung in allen Fällen erhalten. Offensichtlich besitzt lediglich DMSO spezifische Eigenschaften, die zur Degeneration der katalytischen Fähigkeiten der Katalase führen. Mögliche Ursachen hierfür wurden bereits unter *B8.1.2* diskutiert.

B9 Chromophore auf Basis von Perylenbisimiden

B9.1 Synthese eines symmetrisch difunktionalisierten Perylenbisimids

Die Aldehydfunktionalisierung von Perylenbisimiden erfolgt analog der Synthese der entsprechend funktionalisierten Perylenmonoimide **111** bzw. **113**. Man erhitzt dabei eine Suspension aus Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid **120** und 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin zusammen mit katalytischen Mengen an Zinkacetat-Dihydrat in Chinolin. Nach basischer Aufarbeitung und mehrfacher Zentrifugation erhält man das Bisacetal **121** in guten Ausbeuten als intensiv roten Feststoff (siehe Abbildung 123).

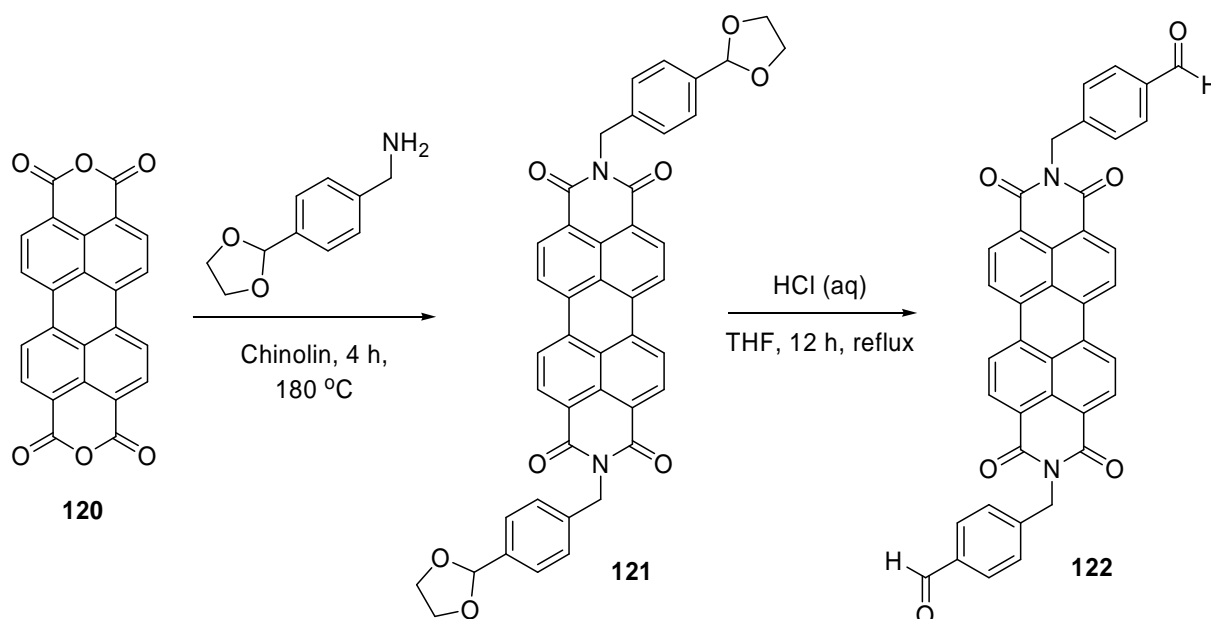


Abb. 123: Synthese der Perylenbisimide **121** und **122**.

Das Massenspektrum bestätigt die Bildung von **121** anhand des Molekülpeaks bei $m/z = 715$ ebenso wie ein korrektes hochaufgelöstes Massenspektrum. Im IR-Spektrum sind im Vergleich zum **120** keine zusätzlichen Banden im Bereich der aldehydischer (C=O)-Schwingungen zu sehen, was den vollständigen Erhalt der bisacetalischen Struktur belegt. Die acetalcharakteristischen (C-O-C)-Valenzschwingungen sind dagegen bei 1068 und 1173 cm^{-1} sichtbar. Trotz der sehr geringen Löslichkeit von **121** gelingt die Aufnahme von UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren (siehe Abbildung 124). Diese entsprechen mit Absorptionsmaxima bei 461.8, 493.0 und 528.8 nm sowie Emissionsmaxima bei 535.9, 579.5 und 630.6 nm, den für Perylenbisimide typischen Werten. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **121** wird zu 94 % bestimmt.

Nach säurekatalysierter Entschüttung des Bisacetals **121** erhält man den Bisaldehyd **122** in Form eines grünscharzen Feststoffs in sehr guten Ausbeuten von 89%. Die Löslichkeit von **122** in organischen Lösungsmitteln ist noch etwas geringer als dies bei **121** der Fall ist. Die vollständige Hydrolyse des Bisacetals **121** ist anhand des Massenspektrums belegt. Dort ist nur der Molekülpeak des Bisaldehyds **122** bei $m/z = 627$ zu finden, während von **121** keine Fragmente mehr sichtbar sind. Im IR-Spektrum erscheint eine zusätzliche intensive Absorption bei 1609 cm^{-1} , welche der (C=O)-Valenzschwingung zuzuschreiben ist. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren gleichen denen von **121**. Mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100 % ist diese noch etwas höher als die Fluoreszenzquantenausbeute von **121**.

Vorstellbare Einsatzmöglichkeiten bisaldehydischer Perylenbisimide sind beispielsweise die Anwendung in polymeranalogen Reaktionen. Bisher sind bereits einige aldehydfunktionalisierte Perylenderivate bekannt, welche beispielsweise mit den Hydroxylgruppen des Polyvinylalkohols zu den entsprechenden Acetalen reagieren, wodurch man einen Zugang zu fluoreszenzmarkierten Polymeren erhält.^[108, 115] Der bisfunktionalisierte Perylenbisimid **122** wäre nun prinzipiell geeignet, um verschiedene Polymer-Einzelstränge im Sinne von Leitersprossen miteinander zu verbinden.

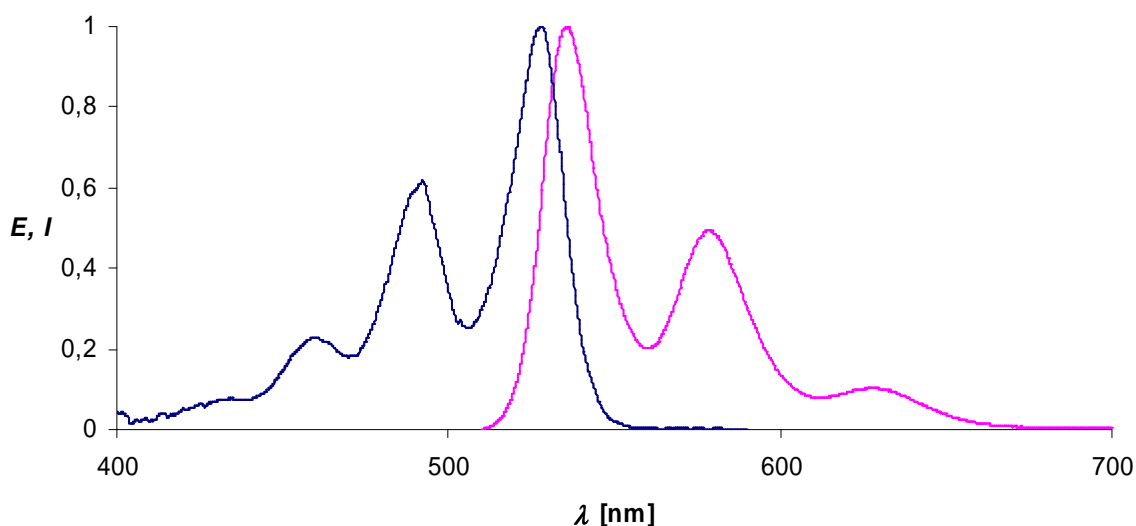


Abb. 124: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **121**.

B9.2 Darstellung des aromatischen Perylenamidinimids **123** via mikrowellenvermittelter Oxidation

Langhals et al. entwickelte das Perylenamidinimid **123** durch Umsetzung von *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**) mit Ethylendiamin in geschmolzenem Imidazol (siehe Abbildung 125).^[116] Sie erhielten dabei ein Gemisch der beiden cyclischen Amidinimide **38** und **123**. Die Absorption des aromatischen Amidins **123** ist aufgrund der Inkorporation des Amidinrings in das aromatische System des Perylenchromophors stark bathochrom gegenüber **72** verschoben, so dass **123** als violetter Farbstoff erscheint.

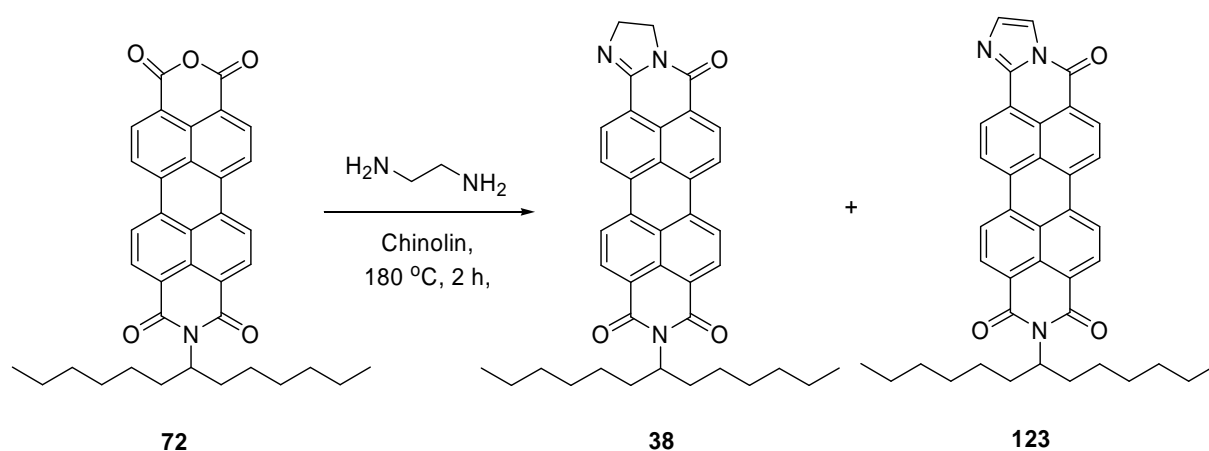
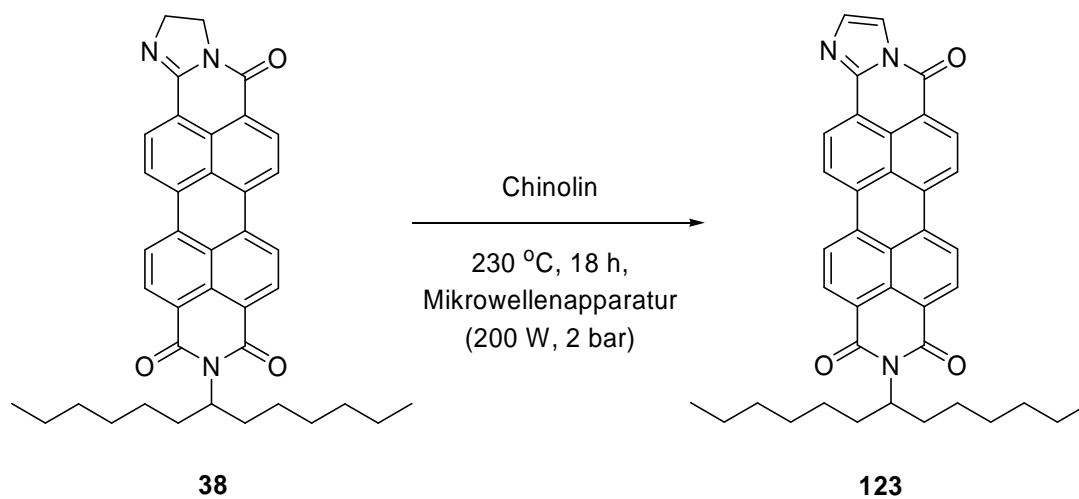


Abb. 125: Synthese der Perylenamidinimide **38** und **123** nach *Langhals et al.*^[116]

Nach längerem Lagern an Luftsauerstoff lässt sich eine partielle Oxidation von **38** zu **123** feststellen. Um diesem Phänomen auf den Grund zu gehen, wird **38** in Chinolin gelöst und mehrere Stunden erhitzt. Dabei lässt sich jedoch keine signifikante Bildung von **123** erkennen. Der Austausch des Lösungsmittels zu Imidazol bzw. Chloroform führte ebenso wenig zu einer Veränderung wie der Ausschluss von oder die Beleuchtung mit Tageslicht. Erstaunlicherweise führt dagegen die Umsetzung einer chinolinhaltigen Lösung von **38** in einer Mikrowellenapparatur unter leicht erhöhtem Druck bereits nach wenigen Stunden zur vollständigen Konversion von **38** zu **123** (siehe Abbildung 126). Die Bildung von **123** kann massenspektroskopisch und mittels Absorptionsspektroskopie eindeutig belegt werden. Offensichtlich führt die Kombination von Mikrowellenstrahlung und Druckerhöhung zur Oxidation der cyclischen Ethylenbrücke. Eine derartige mikrowellen- und druckunterstützte Oxidationsreaktion ist bisher nicht bekannt und eröffnet innovative Möglichkeiten für eine einfache und sehr effiziente Darstellung aromatischer Amidinstrukturen.

Abb. 126: Alternative Synthese des Perylenamidinimids **123**.

B9.3 Darstellung des neuartigen Perylenbisimid-Benzoperylenbichromophors **124** via Ringöffnungsreaktion des Perylenamidinimids **38**

Unter B5.2.2 wird die Synthese des ethylenverbrückten Perylenbisimid-Benzoperylenbisimidbichromophors **76** durch Umsetzung des aminfunktionalisierten Benzoperylenbisimids **32** mit dem Perylenmonoimidmonoanhydrid **72** erreicht (siehe Abbildung 127). Versuche einer analogen Darstellung von Benzoperylentrisimid-Perylenbisimidbichromophoren wie z.B. **75** sind bisher nicht möglich gewesen, da weder das freie Ethylaminderivat von Benzoperylentrisimid noch von Perylenbisimid bekannt ist. Der Zugang zu Verbindung **75** wird daher bisher in einer mehrstufigen Reaktion mit finaler S_N2 -Reaktion eines ethylbromidfunktionalisierten Perylenbisimids mit dem NH-Imid des Benzoperylentrisimids erreicht.^[38b] Die Bedeutung derartiger Bichromophore liegt in ihrer Anwendung als Fluoreszenzstandards und Kalibrierreagenzien für Fluoreszenzspektrometer. Daher wäre eine präparativ weniger aufwendige Darstellung eine wesentliche Erleichterung.

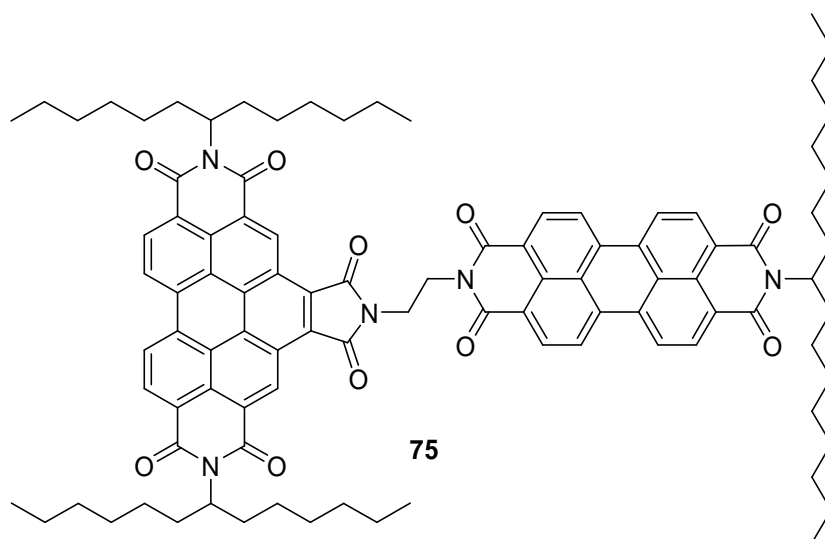


Abb.127: Literaturbekannter Bichromophor **75**.^[38b]

Wie unter B9.2 beschrieben bildet sich bei der Umsetzung von **72** mit Ethylendiamin in moderaten Ausbeuten das cyclische Amidin **38**. Allgemein können Amidine sowohl säure- als auch basenkatalysiert hydrolysiert werden.^[117] Wenn es nun gelingt, **38** basenkatalysiert zu hydrolysieren, sollte es zumindest *in situ* zur kurzzeitigen Bildung des Amin **124** kommen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit des Anhydrids **7** ist somit die Bildung des neuartigen Bichromophors **125** denkbar (siehe Abbildung 128). Dieser besäße im Gegensatz zu **75** ausschließlich sekundäre Alkylreste aus 1-Hexylheptyl, was zu einer besseren Handhabung

von **125** führen sollte. Zur Evaluierung dieses Postulats setzt man das Perylenamidinimid **38** in einer mikrowellenunterstützten Reaktion in Chinolin mit **7** um (siehe Abbildung 129).

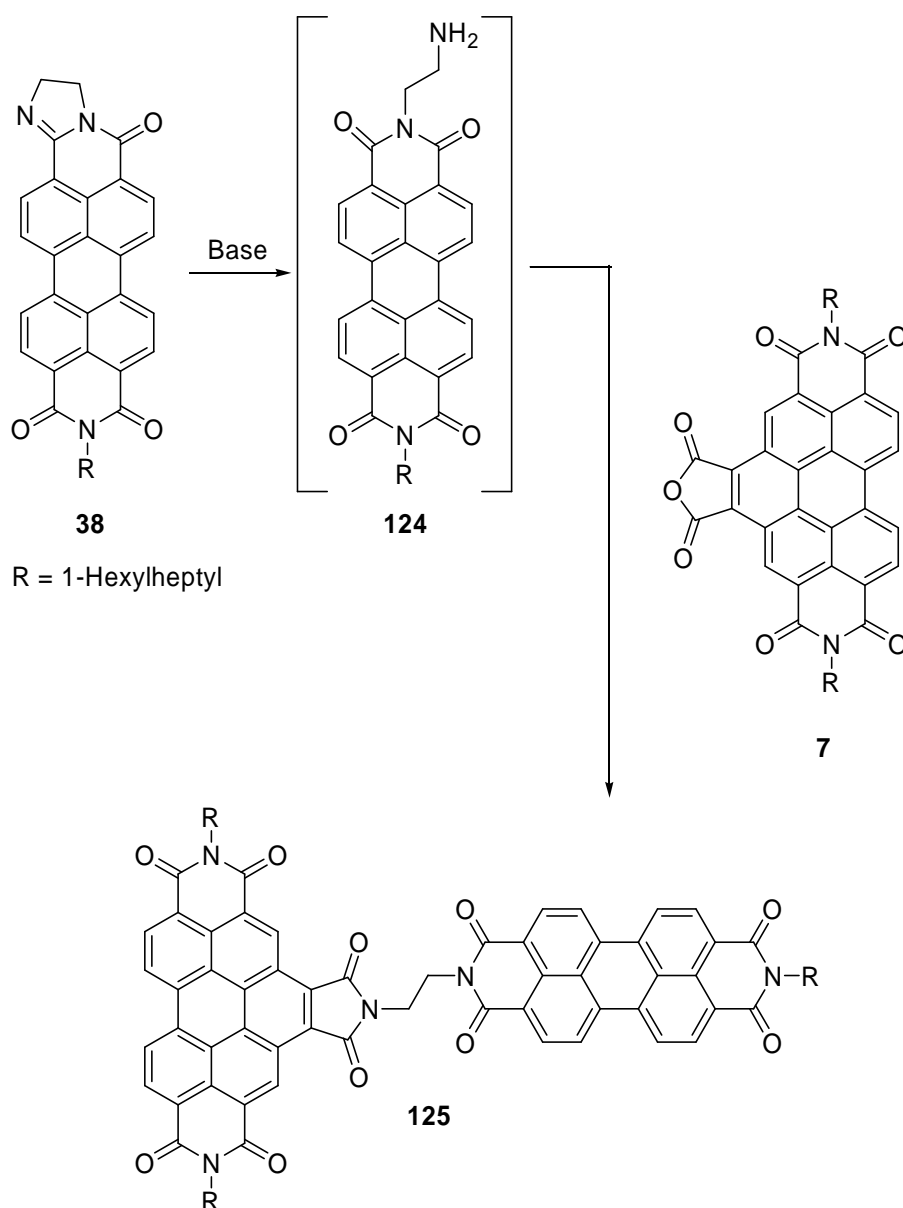


Abb. 128: Mögliche alternative Syntheseroute für **125**.

Tatsächlich lässt auf diese Weise sich der Bichromophor **125** in Ausbeuten von 15% darstellen. Die Massenspektrometrie zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 1447$ sowie die Fragmente nach Abspaltung eines bzw. zweier sekundären Alkylseitenketten bei $m/z = 1264$ bzw. 1082. Die hochauflösende Massenspektrometrie stimmt ebenfalls mit der theoretisch berechneten Masse von **125** überein. Neben den aromatischen Signalen der beteiligten Chromophore erscheinen die beiden Methylengruppen des Ethylspacers im ^1H -NMR-Spektrum in Form zweier Triplets bei 4.44 und 4.74 ppm mit einer Kopplungskonstante von

jeweils 5.0 Hz (siehe Abbildung 130). Die entsprechenden Kohlenstoffsignale sind im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 37.3 bzw. 39.7 ppm zu erkennen.

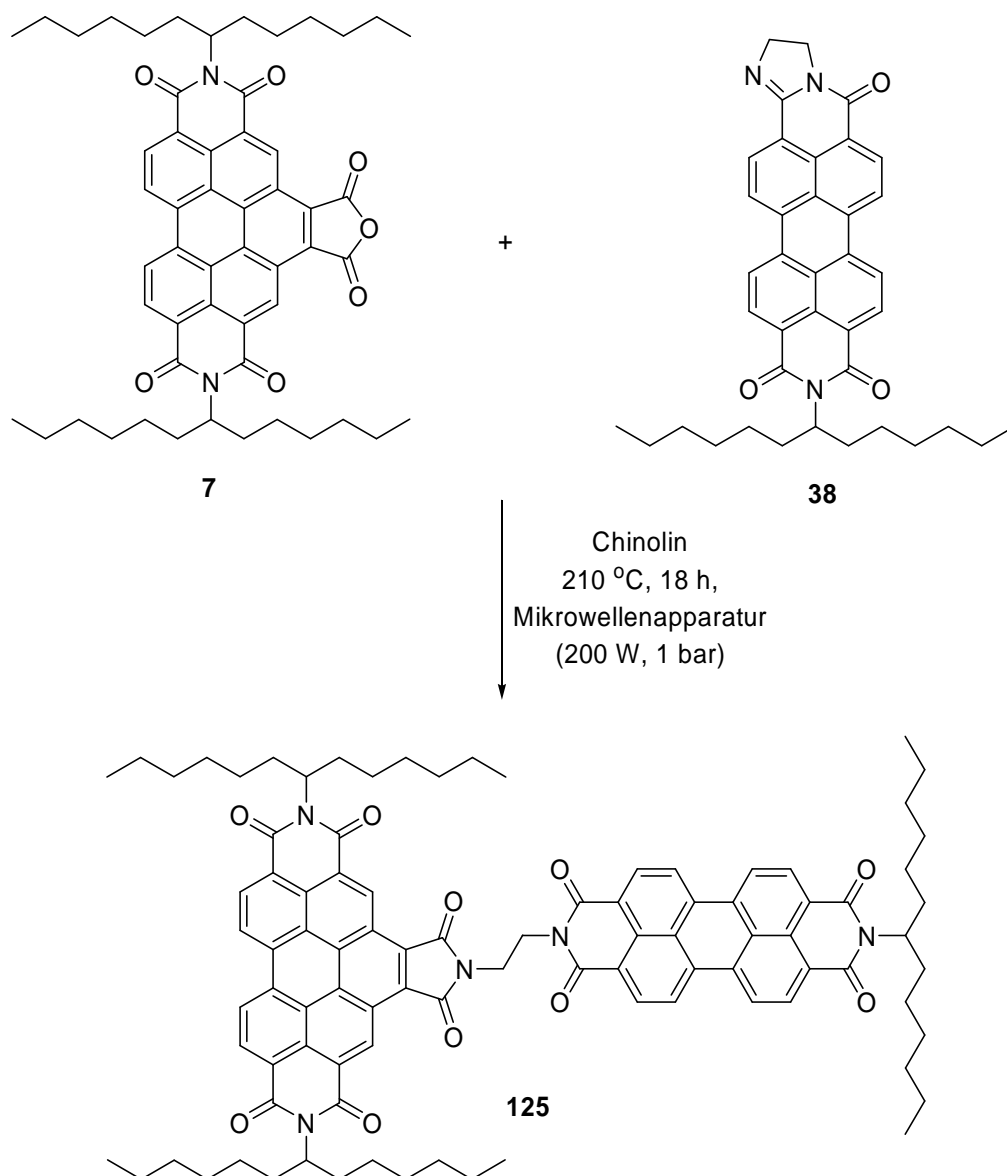


Abb. 129: Synthese des Bichromophors **125**.

Das Absorptionsspektrum entspricht einer Überlagerung der Absorptionsspektren der beteiligten Einzelchromophore. Im Fluoreszenzspektrum erkennt man selbst bei selektiver Anregung des Benzoperylenteil ausschließlich die Fluoreszenz des Perylenbisimidteil. Dieser Effekt tritt auch schon bei **75** auf und ist durch den in dieser Arbeit schon ausführlich beschriebenen *Resonanzenergietransfer* (vgl. B5) des als Donor fungierenden Benzoperylen-trisimids auf das als Akzeptor wirkende Perylenbisimid zu erklären (siehe Abbildung 131). Die Fluoreszenzquantenausbeuten können analog **75** sowohl bei selektiver Anregung des Benzoperylens als auch des Perylenbisimids mit 100 % bestimmt werden.

Damit ist ein alternativer und präperativ weniger aufwendiger Zugang zu perylenbasierten Breitbandabsorbern und Energietransfersystemen möglich. Darüber hinaus führt die Substitution der 1-Octylnonyl-Seitenkette in **75** durch eine 1-Hexylheptyl-Seitenkette zu einer einfacheren Handhabung derartiger bichromophorer Systeme.

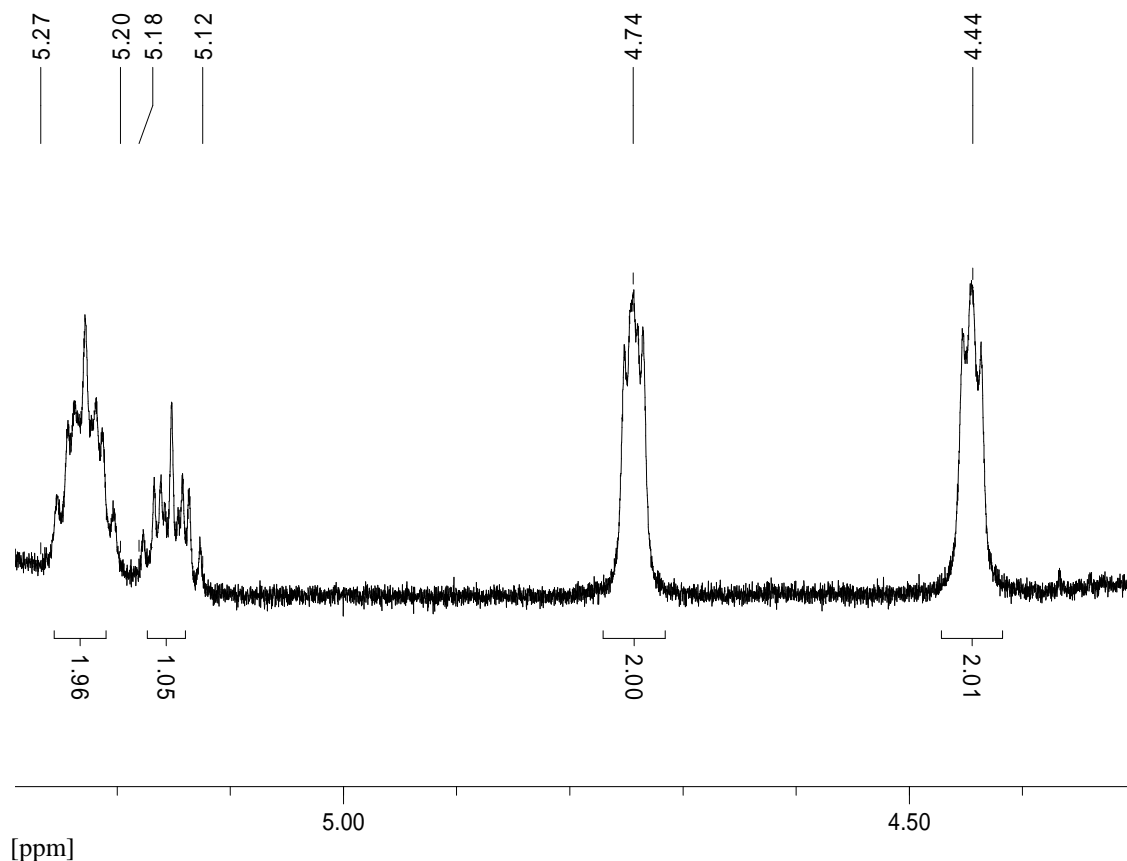


Abb. 130: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **125**.

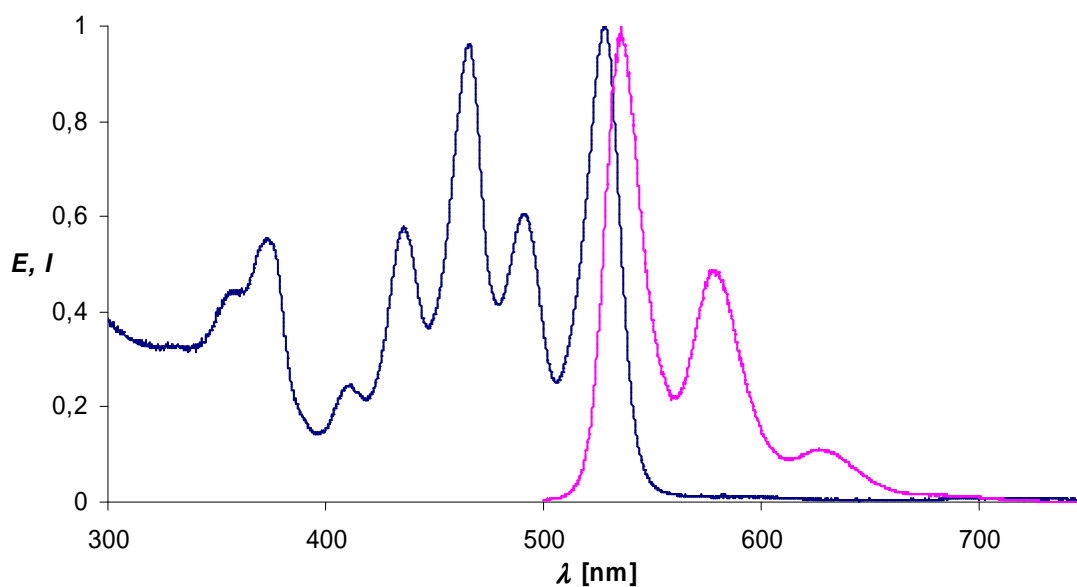


Abb. 131: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Bichromophors **125**.

C Zusammenfassung und Ausblick

Durch eine *Diels-Alder-Reaktion* des Perylenmonoimids **11** mit Maleinsäureanhydrid gelingt erstmals die Darstellung des angularen Benzo[*ghi*]perylenmonoimidmonoanhydrids **12**. Dieses fungiert als Ausgangsmaterial für eine Vielzahl von Verbindungen. Durch Kondensationsreaktionen mit diversen primären Aminen können die angularen Benzo[*ghi*]perylenbisimide **13** - **19** synthetisiert werden (siehe Abbildung 132). Neben einer moderaten Fluoreszenz von ca. 30 % besitzen diese Bisimide eine ungewöhnlich hohe ISC-Raten von ca 70 %, wodurch sie sich hervorragend als Triplettphotosensibilatoren zur effizienten Bildung von wirtschaftlich bedeutenden Singulett-Sauerstoff sowie für Phosphoreszenzanwendungen eignen. Angulare Benzoperylenisimide sind die ersten Perylenimide-derivate, bei denen ein signifikantes *intersystem crossing* nachgewiesen werden kann. Zusätzlich sind sie im Gegensatz zu bisher eingesetzten Triplett-sensibilatoren um ein Vielfaches stabiler und besitzen über ihr Fluoreszenzlicht einen intrinsischen Indikator für ihre Funktionstüchtigkeit.

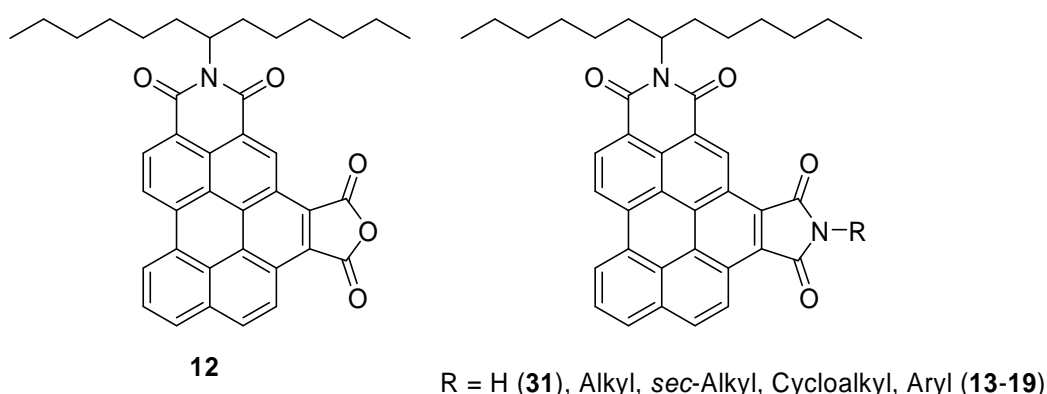


Abb. 132: Angulares Benzo[*ghi*]perylenmonoimidmonoanhydrid **12** und angularen Bisimide **13** - **19**.

Funktionalisierte angulare Benzoperylenbisimide sind durch Umsetzung von **12** mit geeignet funktionalisierten Aminen zugänglich. So lassen sich die aldehydfunktionalisierten Bisimide **21** bzw. **24** durch Kondensation der entsprechend acetalgeschützten Aminoaldehyde darstellen. Der Aldehyd **21** kann alternativ auch durch selektive Oxidation des Alkohols **22** hergestellt werden. Die erfolgreiche Fluoreszenzmarkierung diverser primärer Amine kann durch deren Reaktion mit **21** bzw. **24** unter Ausbildung der entsprechenden Imine (Schiff'sche Basen) **25** - **30** gezeigt werden (siehe Abbildung 133 oben). Hierbei gelingt die Markierung

sowohl mit aliphatischen und aromatischen Aminen als auch mit biologisch bedeutenden Aminosäuren.

Setzt man **12** dagegen mit Diaminen um, erhält man die aminfunktionalisierten Benzoperylen-bisimide **32** - **37** (siehe Abbildung 133 unten). Während es im Falle aromatischer Amine **33** - **35** und **37** aufgrund von SET-Prozessen der Aminogruppe in den Chromophor zu einer annähernd vollständigen Fluoreszenzdesaktivierung kommt, entsprechen die emissions-spektroskopischen Eigenschaften der aliphatischen Amine **32** bzw. **36** weiterhin denen der nichtfunktionalisierten Bisimide **13** - **19**.

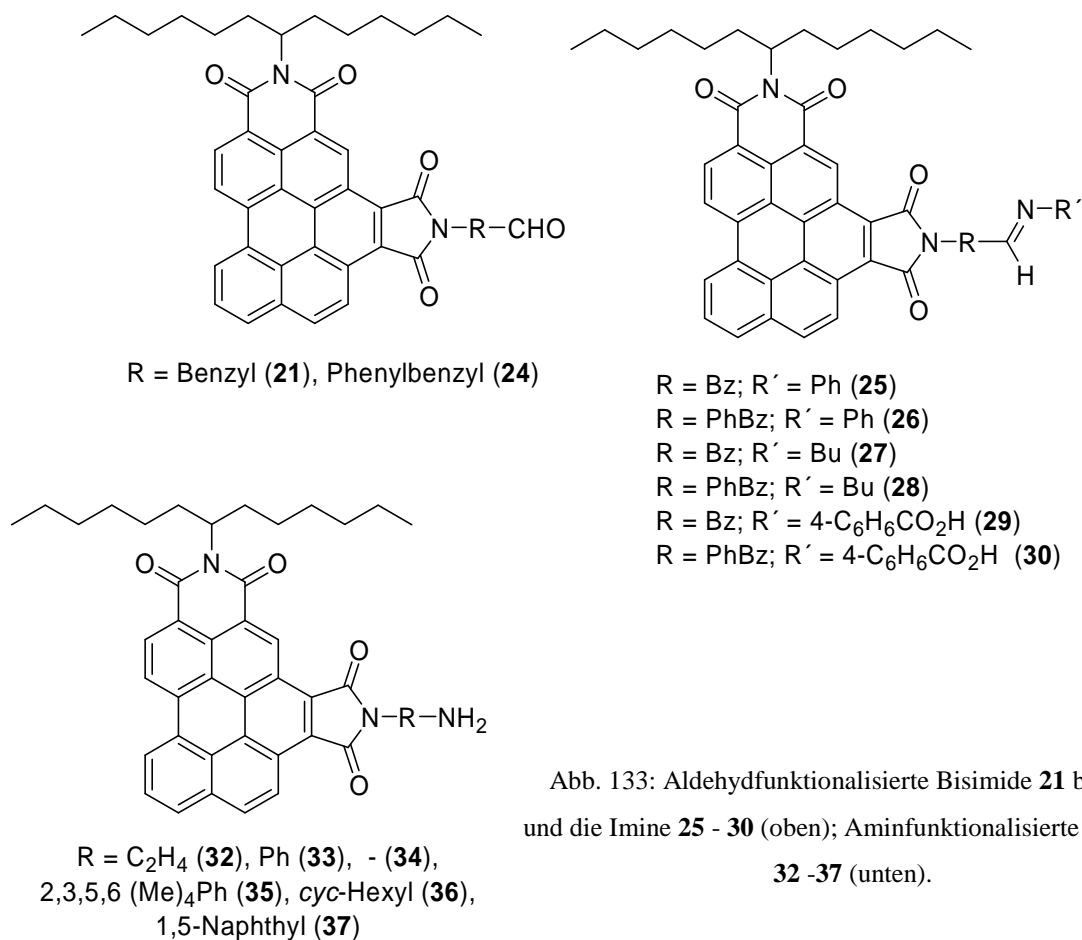


Abb. 133: Aldehydfunktionalisierte Bisimide **21** bzw. **24** und die Imine **25** - **30** (oben); Aminfunktionalisierte Bisimide **32** - **37** (unten).

Des Weiteren lassen sich die alkoholfunktionalisierten Bisimide **22** bzw. **40** sowie das Carbonsäurederivat **41** durch Umsetzung von **12** mit Aminoalkoholen bzw. Aminosäuren darstellen. Dabei eignet sich besonders der amphiphile Farbstoff **41**, um an der Grenzschicht zwischen hydro- und lipophiler Phase tensidähnliche Wirkung zu entfalten.

Ein alternativer Zugang zu den Benzoterrylenderivaten **49** bzw. **51** durch eine *Sakamoto*-Kreuzkupplungsreaktion ausgehend von **12** oder **13** gelingt nicht.

Die Reaktion von **12** mit 1,8-Diaminonaphthalin bzw. 1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan führt zur Bildung der cyclischen Benzoperylenamidininimide **46** bzw. **47** (siehe Abbildung 134 links). Während sich das aliphatische Amidin **46** spektroskopisch nicht wesentlich von **12** unterscheidet, erscheint das aromatische Amidin **47** signifikant bathochrom verschoben. Dies lässt sich durch die Inkorporation des π -Systems des Naphthalins in das aromatische π -System des Chromophors erklären.

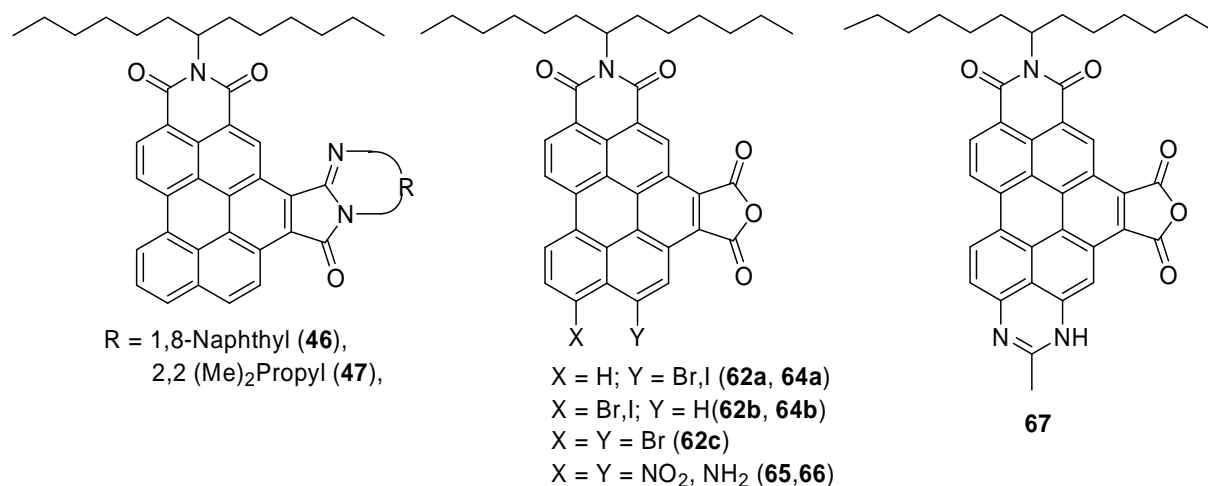


Abb. 134: Benzoperylenamidininimide **46** bzw. **47** (links); kernsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride **62** und **64** - **67** (mitte und rechts).

Die Synthese von in *peri*-Position kernsubstituierter Benzoperylenderivate kann anhand der halogenierten Verbindungen **62a/b/c** bzw. **64a/b** nachgewiesen werden (siehe Abbildung 134 mitte). Dabei kommt es aufgrund des Schweratomeffekts zu einer signifikanten Abschwächung der Fluoreszenz zugunsten einer ausgeprägten Phosphoreszenz. Aufgrund der schwer zu trennenden Regioisomerengemische erweist sich eine Monofunktionalisierung für weitere Umsetzungen jedoch nur als bedingt geeignet. Dieses Problem kann durch die Darstellung der bifunktionalisierten Dinitroverbindung **65** gelöst werden. Der Chromophor **65** besitzt eine signifikant geringere Fluoreszenzquantenausbeute als **12**, wofür Excitonenechselwirkungen, veränderten ISC-Raten oder auch Prädissoziationsprozesse verantwortlich sein könnten. Die Reduktion von **65** führt zur Bildung des Diamins **66**, dessen UV/Vis-Absorptionsspektren im Vergleich zu **12** signifikant bathochrom verschoben erscheinen. Damit gelingt erstmals die Darstellung einer stark fluoreszierender bathochrom absorbierender Benzoperylenspezies. Die Stabilität von **66** ist jedoch sehr gering, so dass dieses innerhalb weniger Stunden, abhängig von der Art der Reduktion entweder zum Dihydroxylamin **68** oder zum Amidin **67** reagiert.

Heterogene bichromophore Systeme angularer Benzoperylenbisimide mit Perylenbisimiden erhält man durch Umsetzung der aminfunktionalisierten Benzoperylenbisimide **32** - **37** mit dem Perylenmonoimidmonoanhydrid **72** (siehe Abbildung 135). Dabei kommt es unabhängig von der Natur der eingesetzten Spacer in den Verbindungen **71**, **73**, **74** und **76** - **78** zu einem vollständigen und sehr effizienten *Förster-Resonanzenergietransfer* des Benzoperylenbisimids in das Perylenbisimid, so dass keinerlei Fluoreszenz des Benzoperylenbisimids messbar ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt dabei selbst bei Anregung der Benzoperyleneinheit annähernd 100%, obwohl die isolierten Benzoperyleneinheit lediglich mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 30 % emittiert. Durch Kondensation des Anhydrids **65** mit dem aminfunktionalisierten Perylenbisimid **70** erhält man erstmals den Zugang zum *peri*-disubstituierten Benzoperylen-Perylenbisimid-Bichromophor **79** (siehe Abbildung 135), welcher spektroskopisch dem Bichromophor **71** entspricht. Die Reduktion von **79** liefert den diaminosubstituierten Bichromophor **80**. Dessen Lichtabsorption ist analog dem zugrunde liegenden Diamin **66** bathochrom gegenüber **71** verschoben. Dadurch kommt es zu einem *Förster-Resonanzenergietransfer* der Perylenbisimideinheit in das Benzoperylenbisimid. Eine derartige Inversion der Richtung des Energietransfers in Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren ist bisher völlig unbekannt. In Analogie zu **66** ist auch **80** sehr instabil und reagiert innerhalb kurzer Zeit zum Dihydroxylamin **84** bzw. zum Amidin **81**.

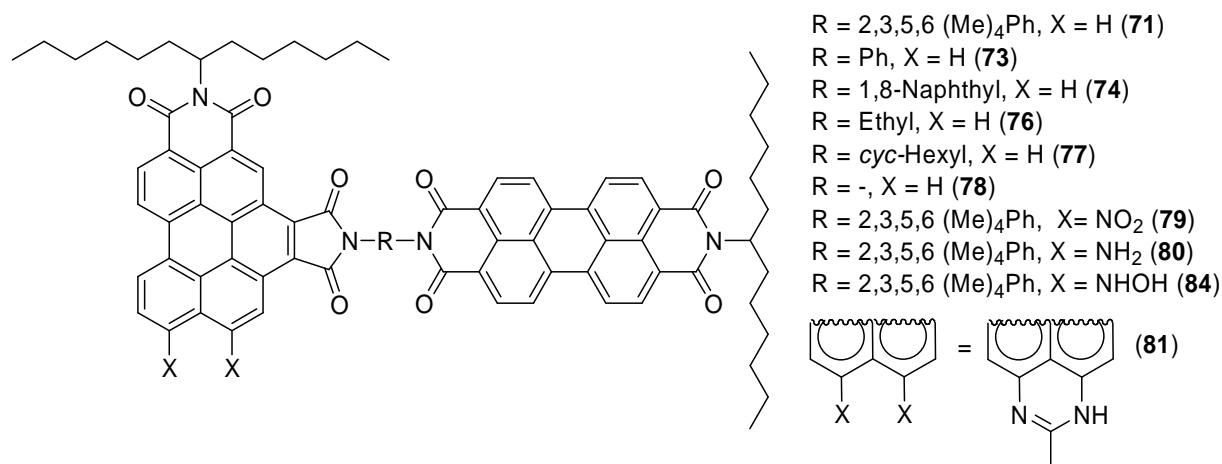
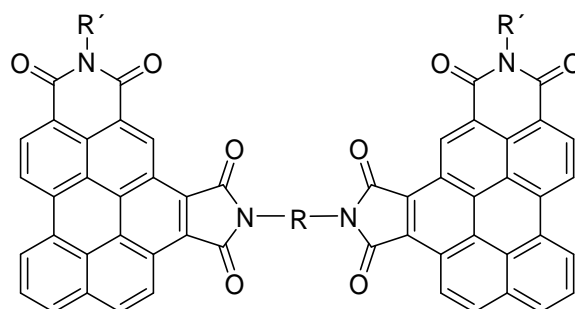


Abb. 135: Bichromophore Systeme auf Basis angularer Benzoperylenbisimide.

Die homogenen Benzoperylen-Benzoperylen-Bichromophore **89** und **90a/b** lassen sich durch Kondensation der Amine **33** und **35** mit dem Anhydrid **12** gewinnen (siehe Abbildung 136). Dabei kommt es bei der Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Amins **35** zur Bildung eines schwer zu trennenden *E/Z*-Isomeren-Gemisch aus **90a** und **90b**.



R = Ph (**89**)

2,3,5,6 (Me)₄Ph (**90a/b**)

Abb. 136: Homogene Benzoperylen-Benzoperylen-Bichromophore **89** und **90a/b**.

In den Bichromophoren angularer Benzoperylenbisimide bzw. Benzoperylentrisimiden mit *meso*-substituierten Corrolen **98** und **102** bzw. **104** und **106** kommt es zu einer fast vollständigen Fluoreszenzdeaktivierung aufgrund von SET-Prozessen des Benzoperylens in das Corrol (siehe Abbildung 137 links).

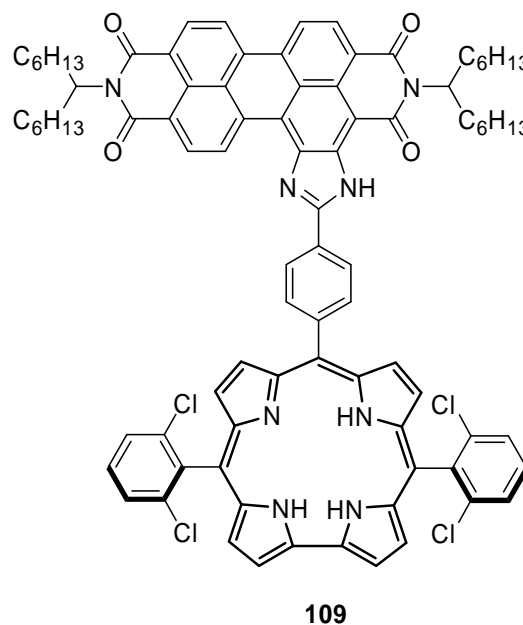
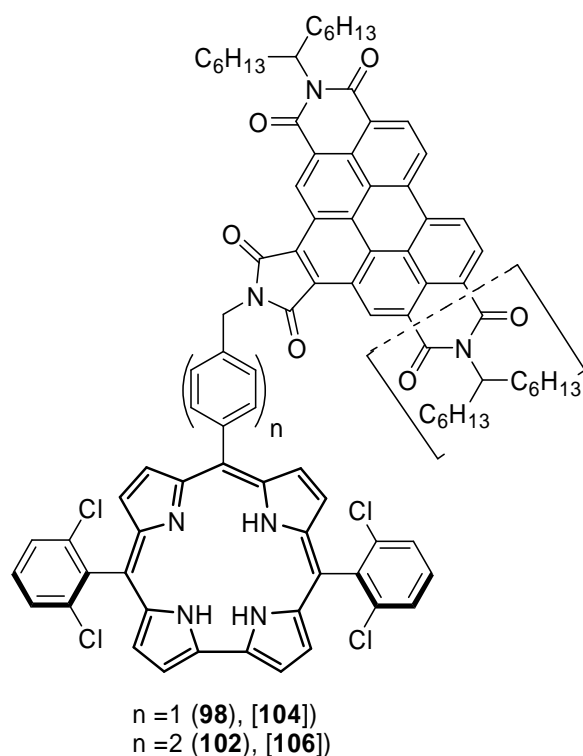


Abb. 137: Corrol-Bichromophore **98**, **102**, **104** und **106** (links) sowie **109** (rechts).

Dabei bildet sich ein *Charge-Separated-State* (CS), dessen Lebensdauer τ_{CS} in **102** mit 2.5 μs über das 100fache höher als die Lebensdauer des entsprechenden Perylenbisimid-Corrol-Bichromophors **95**. Auch die Effizienz der Bildung des CS-Zustands Φ_{CS} ist in **102** mit 75%

im Vergleich zu **95** signifikant erhöht. Langlebige CS-Zustände in Kombination mit einer hohen Effizienz Φ_{CS} sind sowohl in der Photosynthese als auch in der Photovoltaik von elementarer Bedeutung, weshalb in zukünftigen Studien die Eignung von Corrol-Bichromophoren in Photozellen evaluiert werden soll. In diesem Zusammenhang wurde bereits der Bichromophor **109** synthetisiert, in welchem die Kopplung eines Corrols mit einem heterocyclisch lateral erweiterten Perylenbisimid realisiert werden kann (siehe Abbildung 137 rechts). Auch in **109** kommt es zu einer beeindruckenden Fluoreszenzdesaktivierung, welche ebenfalls mit SET-Prozessen erklärt werden kann.

Durch die Darstellung der Aldehyde **111** und **113** kann die Eignung funktionalisierter Perylenmonoimide zur erfolgreichen Fluoreszenzmarkierung zweifelsfrei belegt werden. Dabei lassen sich **111** bzw. **113** analog den angularen Benzoperylenbisimiden **21** bzw. **24** mit diversen primärer Amine in die Imine **114** - **119** überführen. Neben hohen Fluoreszenzquantenausbeuten > 90 % erweist sich die Löslichkeit von **111** bzw. **113** in organischen Lösungsmitteln besser als erwartet.

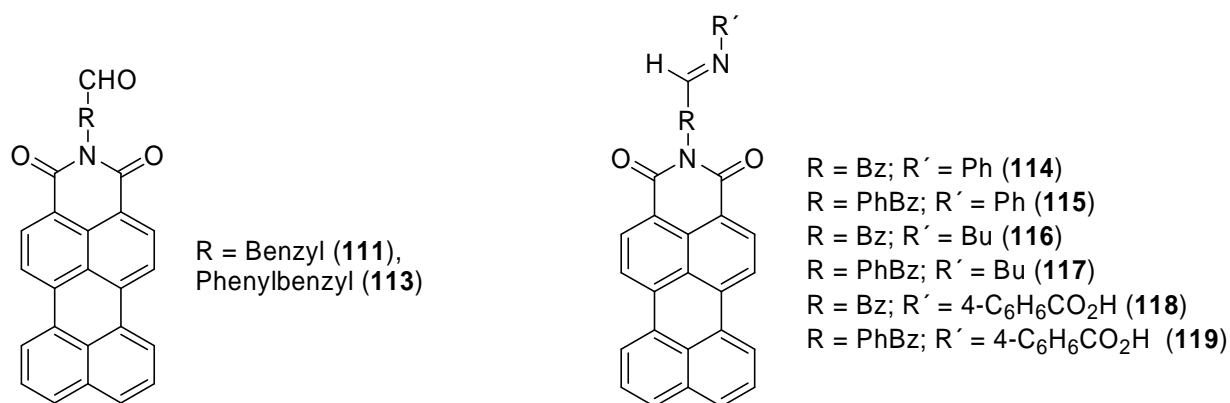


Abb. 138: Aldehydfunktionalisierte Monoimide **111** bzw. **113** (links) und die Imine **114** - **119** (rechts).

Die Eignung funktionalisierter (Benzo)-Perylenimide zur Fluoreszenzmarkierung von biologisch aktiven Enzymen kann exemplarisch durch den Umsatz von Katalase mit den Aldehyden **21**, **24**, **103**, **105**, **111** und **113** gezeigt werden. Dabei erhält man jeweils gefärbte und intensiv fluoreszierende Katalase. Zusätzlich können die Reaktionsbedingungen der Markierungsreaktion optimiert werden. Eine Fluoreszenzmarkierung gelingt auch mit den Anhydriden **7**, **12** und **72**, während eine Markierung mit **4** bedingt durch dessen geringe Löslichkeit nicht nachgewiesen werden kann. Bei sämtlichen Chromophoren bleibt die Enzymaktivität bei Verwendung der Lösungsmittel NMP, DMF, *N,N*-Dimethylacetamid oder

1-Methyl-2-piperidon vollständig intakt, während Umsetzungen in DMSO zu einer vollständigen Desaktivierung der Enzymaktivität führen.

Das neu entwickelte bisaldehydfunktionalisierte Perylenbisimid **122** ist für polymeranaloge Reaktionen vorgesehen, um dort verschiedene Polymer-Einzelstränge im Sinne von Leitersprossen miteinander zu verbinden.

Ein alternativer Zugang zum aromatischen Perylenamidinimid **123** eröffnet sich durch die mikrowellen- und druckunterstützte Oxidationsreaktion des aliphatischen Amidins **38**. Derartige Reaktionen sind bisher nicht bekannt und eröffnen die innovative Möglichkeit einer einfachen und sehr effizienten Darstellung aromatischer Amidinstrukturen.

Der Benzoperylentrisimid-Perylenbisimid-Bichromophor **125** kann durch eine basenkatalysierte Hydrolyse des Amidins **38** bei Anwesenheit des Anhydrids **7** synthetisiert werden (siehe Abbildung 139). Damit ist ein alternativer und präparativ weniger aufwendiger Zugang zu perylenbasierten Breitbandabsorbern und Energietransfersystemen möglich. Darüber hinaus führt die Substitution der 1-Octylnonyl-Seitenkette in **75** durch eine 1-Hexylheptyl-Seitenkette in **125** zu einer einfacheren Handhabung derartiger bichromophorer Systeme.

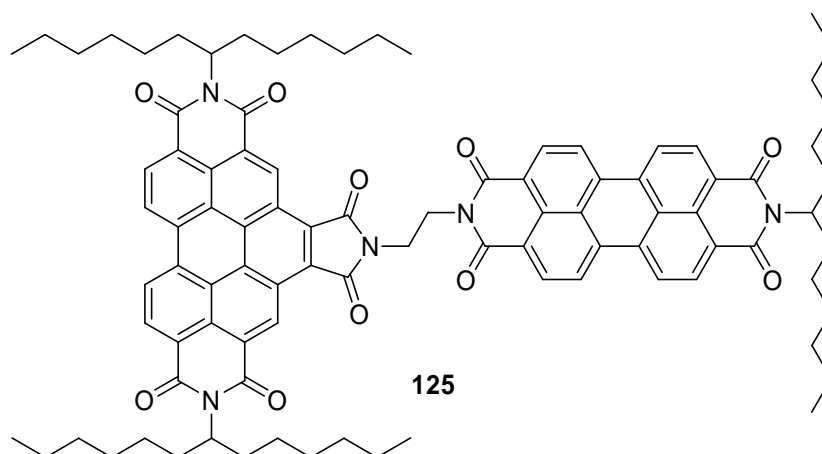


Abb. 139: Fluoreszenzstandard **125**.

D Experimenteller Teil

D0 Reagenzien und Methoden

D0.1 Synthese

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Across, Fluka und VWR International bezogen und falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reaktionen wurden soweit nicht anders erwähnt ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die jeweiligen Lösemittel wurden nach den üblichen Vorschriften absolutiert und getrocknet oder in entsprechender Qualität bezogen. Die Ausbeuten beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf gereinigte Verbindungen. Soweit benötigt wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet. Dabei wurden die Reaktionen an einer Feinvakuumanlage unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas diente Stickstoff der Reinheit 5.0. Flüssige Substanzen und Lösungen werden bei Arbeiten unter N₂-Atmosphäre mit einer Einwegspritze über ein gasdichtes Septum in den Reaktionskolben eingespritzt. Für Mikrowellenansätze wurde ein CEM Discover Mikrowellengerät verwendet. Die Mikrowellenapparatur wurde mit 200 W Leistung betrieben. Alle Mikrowellenreaktionen wurden in Chinolin als Lösemittel und in geschlossenen Gefäßen durchgeführt. Lösemittel werden zunächst am Rotationsverdampfer bei einem Druck von 10 mbar und danach letzte Lösemittelspuren im Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt. Zum Kühlen von Reaktionslösungen wird je nach benötigter Temperatur ein Eisbad oder eine Mischung aus Eis, Wasser und Kochsalz verwendet. Die Einwaage der verwendeten Substanzen wurde an einer Analysenwaage B204-S der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg bestimmt.

D0.2 Reinigung

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Fertigfolien durchgeführt, welche mit einem Fluoreszenzindikator beschichtet waren („Alugramm SIL G/UV₂₅₄“ (Kieselgel 60, Schichtdicke 0.25 mm, Firma Merck). Nachweise wurden durch ihre Fluoreszenz bei Einstrahlung von UV-Licht ($\lambda = 254$ bzw. 366 nm). Substanzgemische wurden mittels Säulenchromatographie präparativ aufgetrennt. Die Durchmesser der verwendeten Glassäulen waren von der Substanzmenge abhängig. Die Reinigung von Substanzmengen erfolgte chromatographisch an Kieselgel 200 (63-200 μm) Kieselgel 60 (40-60 μm) der Firma Merck.

Die verwendeten Laufmittel sind jeweils in der entsprechenden Versuchsvorschrift angegeben. Zentrifugationen wurden mit der Zentrifuge Rotofix 32A (4000 U/min) der Firma Hettich durchgeführt.

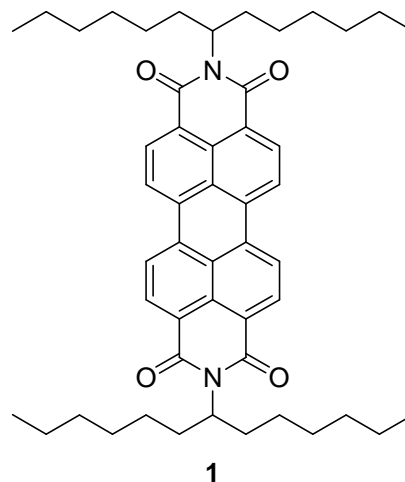
D0.3 Charakterisierung

Kernresonanzspektren wurden an den Geräten Varian Mercury VX 200 (200 MHz), Varian VnmrS (300 MHz), Varian Inova (400 MHz), Varian VnmrS (400 MHz), Varian VnmrS (600 MHz) aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm gegen den Restprotonengehalt des verwendeten deuterierten Lösungsmittels bzw. dessen Kohlenstoff-Atome angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte z.T. mit Hilfe von HMBC, HSQC und COSY-Experimenten. Kopplungskonstanten nJ über n Bindungen wurden in Hertz angegeben. Zur Beschreibung der Signalmultiplizität wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett), m (Multiplett), br (breites Signal). Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT 95 aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mittels EI (Elektronenstoß Ionisation) und ESI (Elektronenspray Ionisation). Infrarotspektren wurden an einem Spectrum Bx FT-IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Absorptionen $\tilde{\nu}$ werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Der Aufnahmebereich erstreckte sich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Folgende Abkürzungen werden zur Charakterisierung der Banden benutzt: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breites Signal). Schmelzpunkte wurden mit einem Melting Point B-540 der Firma Büchi bestimmt. Mit den Spektrometern Omega 20 von Bruins Instruments und Cary 500 von Varian wurden UV/Vis-Absorptionsspektren aufgenommen. Zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren benutzte man ein Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian. Die Wellenlänge der Absorptionsmaxima wird in nm, der Extinktionskoeffizient in ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) angegeben.

D1 Vorstufen

D1.1 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (**1**)^[14]

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid (**120**, 10.0 g, 25.5 mmol) 1-Hexylheptylamin (11.9 g, 59.6 mmol) und Imidazol (30.0 g, 441 mmol) wurden 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die zunächst pulverige Mischung verflüssigte sich mit steigender Temperatur zunehmend. Der noch warmen Reaktionslösung wurde EtOH (15.0 mL) zugegeben. Die entstandene Suspension wurde unter Rühren mit wässriger HCl-Lösung (210 mL, 2 M) versetzt. Nach einer weiteren Stunde Rühren trennte man den Farbstoff durch Filtration ab. Der Filterkuchen wurde 24 h bei 110 °C getrocknet und im Anschluss 1 h mit CHCl₃ (200 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösemittels ließ man das entstandene rote Pulver 24 h bei 110 °C trocknen. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (63 - 200 µm) mit dem Laufmittel Chloroform aufgereinigt. Das Produkt erscheint nach einem gelben, schwach fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande. Es wurde in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Man erhielt so *N,N'*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (**1**) als rotes Pulver.



Ausbeute: 14.0 g (**1**, 18.5 mmol, 73 %)

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃):** 0.75

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 12H, CH₃), 1.21 - 1.38 (m, 32H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.78 - 1.94 (m, 4H, CHCH₂), 2.16 - 2.35 (m, 4H, CHCH₂), 5.10 - 5.24 (m, 2H, NCH), 8.61 - 8.72 ppm (m, 8H, H_{arom}).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 123.0, 126.5, 129.6, 131.2, 131.9, 134.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*E*_{rel}) = 459.0 (0.22), 489.2 (0.60), 526.4 nm (1.00).

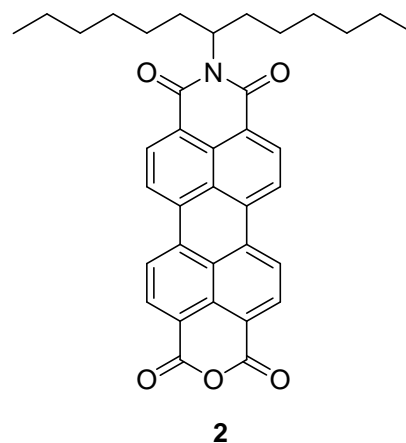
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel}) = 534.4 (1.00), 574.2 (0.59), 623.0 nm (0.20).

MS (EI): m/z (%) = 756 (12) $[M + 2H]^+$, 755 (44) $[M + H]^+$, 754 (93) $[M]^+$, 574 (18), 573 (48) $[M + H - C_{13}H_{26}]^+$, 572 (53) $[M - C_{13}H_{26}]^+$, 392 (29), 391 (100) $[M + H - 2 \cdot C_{13}H_{26}]^+$, 390 (42), 390 (97) $[M - 2 \cdot C_{13}H_{26}]^+$, 390 (56), 373 (13).

HRMS (EI): ber.: $C_{50}H_{62}N_2O_4$ $[M]^+$: 754.4710
 gef.: 754.4725 $\Delta = 0.0015$

D1.2 *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**)^[15]

N,N'-Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (**1**, 7.30 g, 9.67 mmol, 1.00 Äq.) werden in *tert*-Butanol (150 mL) aufgeschlemmt und 30 Minuten auf 105 °C erhitzt. Der entstandenen roten Lösung wird zügig fein gepulvertes KOH (85 %, 2.18 g, 38.8 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben. Nach exakt 12 Minuten bei 105 °C wird der Reaktionsansatz vorsichtig mit einem Gemisch aus 2 M HCl/Eisessig (1:1, 150 mL) versetzt. Anschließend lässt



man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert den tiefroten Niederschlag ab, wäscht mit reichlich verdünnter Salzsäure und Wasser nach und lässt den Niederschlag im Trockenschrank über Nacht bei 110 °C trocknen. Zur Reinigung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Chloroform über Kieselgel aufgetrennt. Zunächst wird nicht umgesetztes Edukt als rote Bande und entstandenes Lactamimid in Chloroform eluiert. Anschließend wird das Laufmittel auf Chloroform/Eisessig 10:1 gewechselt und das Produkt als intensiv rote Bande eluiert. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Dies lieferte **72** als dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 4.57 g (**72**, 7.97 mmol, 82 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, $CHCl_3$): 0.05.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.3 (m), 2922.8 (s), 2853.8 (m), 1766.9 (vs), 1723.1 (s), 1700.2 (s), 1699.5 (vs), 1657.6 (vs), 1592.0 (vs), 1577.2 (m), 1506.7 (w), 1455.8 (w), 1404.4 (m), 1353.8 (m), 1313.4 (vs), 1246.1 (m), 1199.4 (w), 1176.8 (w), 1151.8 (w), 1139.7 (w), 1122.8 (m), 1105.2 (w), 1010.9 (m), 853.6 (m), 808.0 (m), 775.9 (w), 735.7 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH_3), 1.16 – 1.38 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.82 - 1.92 (m, 2H, CHCH_2), 2.19 - 2.29 (m, 2H, CHCH_2), 5.14 - 5.22 (m, 1H, NCH), 8.64–8.76 ppm (m, 8H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.3, 22.8, 27.1, 29.4, 32.0, 32.6, 55.2, 119.3, 123.4, 124.2, 126.8, 127.1, 129.7, 131.4, 132.1, 133.8, 136.7, 160.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 456.8 (0.23), 486.8 (0.61), 522.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 532.5 (1.00), 573.5 (0.54), 625.8 nm (0.13).

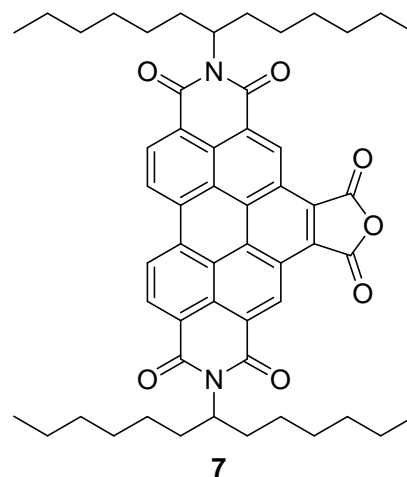
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0304, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (EI): m/z (%) = 573 (53) $[M]^+$, 391 (100) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 374 (8) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}_2]^+$, 347 (10) $[M - \text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2]^+$, 319 (9).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{NO}_5$ $[M]^+$: 573.2515
gef.: 573.2521 Δ = 0.0006

D1.3 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**7**)^[16]

In einer Schmelze von Maleinsäureanhydrid (34.1 g, 331 mmol) löste man bei 90 °C *N,N'*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (**1**, 5.00 g, 6.62 mmol), erhitzte auf 140 °C, versetzte mit Chloranil (3.26 g, 13.2 mmol) und ließ das Reaktionsgemisch 4 Tage bei 140 °C rühren. Nachdem das etwas abgekühlte, aber immer noch flüssige Reaktionsmischung in Aceton (50.0 mL) dispergiert wurde, goss man die Reaktionslösung auf eine wässrige HCl-Lösung (250 mL, 2 M). Den entstandenen Niederschlag ließ man



einen Tag altern und entfernte die überstehende Lösung anschließend durch Filtration. Der rotbraune Niederschlag wurde noch mit H₂O gewaschen (2 · 100 mL) und 24 h bei 110 °C getrocknet. Es folgte zunächst eine säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel (63 - 200 µm) mit CHCl₃. Dadurch konnte man sowohl nicht umgesetzten Eduktfarbstoff als auch Chloranil abtrennen. Das gewünschte Produkt konnte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃ und Eisessig (19:1) als intensiv gelb fluoreszierende Bande eluiert werden. Nach Entfernen des CHCl₃ aus dem Lösemittelgemisch wurde *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**7**) mit H₂O gefällt und als rot-oranges Pulver erhalten

Ausbeute: 3.32 g (**7**, 3.91 mmol, 59 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Eisessig 19:1): 0.30

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.4 (s), 2923.8 (vs), 2855.2 (s), 1844.1 (m), 1767.9 (s), 1704.9 (s), 1657.7 (vs), 1624.4 (s), 1594.4 (s), 1523.0 (w), 1455.9 (m), 1413.9 (s), 1364.9 (s), 1318.6 (vs), 1295.1 (s), 1280.8 (s), 1248.2 (m), 1199.9 (s), 1164.0 (vs), 1122.2 (s), 909.5 (vs), 863.2 (s), 813.7 (vs), 762.8 (s), 748.0 (s), 723.7 (m), 659.2 (s), 584.6 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, ³J = 6.5 Hz, 12H, CH₃), 0.97 - 1.43 (m, 32H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.82 - 2.04 (m, 4H, CHCH₂), 2.12 - 2.42 (m, 4H, CHCH₂), 5.24 - 5.36

(m, 2H, NCH), 9.31 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, CHCHCCO), 9.52 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, CHCHCCO), 10.35 ppm (s, 2H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.5, 123.4, 124.7, 124.9, 127.4, 127.9, 128.7, 129.0, 129.2, 130.9, 131.6, 133.5, 162.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 264.6 (12790), 275.0 (13860), 332.0 (22650), 354.6 (24720), 371.8 (23530), 413.8 (11530), 438.0 (30330), 486.6 nm (47780).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 477.8 (1.00), 511.6 (0.60), 550.4 nm (0.17).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{435 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0136$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.41$

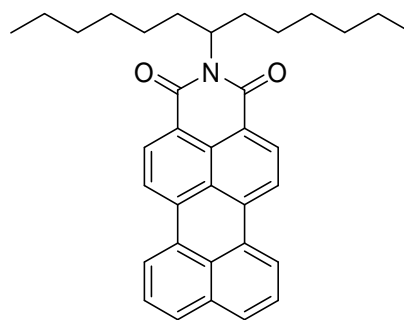
MS (EI): m/z (%) = 849 (30) $[M + H]^+$, 848 (45) $[M]^+$, 669 (21), 668 (62), 667 (100) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 665 (24) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 487 (18), 486 (72), 485 (74) $[M + H - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 484 (22) $[M - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 413 (14), 69 (10), 55 (16).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_7$ $[M]^+$: 848.4401
 gef.: 848.4389 $\Delta = 0.0012$

C₅₄H₆₀N₂O₇ [849.1]	ber. (%):	C: 76.39	H: 7.12	N: 3.30
	gef. (%):	C: 76.08	H: 7.12	N: 3.17

D1.4 *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (11)^[12]

Unter einer N₂-Atmosphäre wurde Cu-Pulver (5.06 g, 79.6 mmol) in 3-Picolin (600 mL) suspendiert. Nach 6 h Rühren bei 85 °C wird *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebisanhydrid (**2**, 9.13 g, 15.9 mmol) hinzugefügt und 16 h bei 155 °C erhitzt. Daraufhin wurde zur eisgekühlten Reaktionslösung wässrige HCl-Lösung (2 M, 100 mL) gegeben und anschließend die Reaktionsmischung auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 500 mL) gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgenutscht, 12 h getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 µm) mit CHCl₃ aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande isoliert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Den erhaltenen Rückstand wurde in wenig CHCl₃ aufgenommen und anschließend mit MeOH gefällt. Es wurde **11** als roter Feststoff erhalten.

**11**

Ausbeute: 5.43 g (**11**, 10.8 mmol, 68 %)

R_f (Kieselgel, CHCl₃): 0.83

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960.0 (w), 2922.3 (w), 2854.5 (w), 2361.5 (w), 1695.9 (w), 1650.9 (s), 1593.6 (m), 1574.9 (w), 1499.4 (w), 1465.5 (w), 1408.3 (w), 1354.4 (s), 1292.4 (w), 1244.8 (m), 1173.8 (w), 1138.0 (w), 1107.9 (w), 855.8 (w), 839.5 (m), 810.5 (vs), 753.8 (vs), 668.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 (t, ³*J* = 9.3 Hz, 6H, CH₃), 1.21 – 1.38 (m, 16H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.82 – 1.91 (m, 2H, CHCH₂), 2.22 – 2.30 (m, 2H, CHCH₂), 5.15 – 5.23 (m, 1H, NCH), 7.55 (t, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, CCHCHCH), 7.86 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2H, H_{arom}), 8.25 – 8.34 (m, 4H, H_{arom}), 8.44 – 8.55 ppm (m, 2H, H_{arom}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 54.4, 120.1, 123.5, 126.6, 126.9, 127.9, 129.1, 129.9, 130.7, 131.0, 131.8, 134.2, 136.8, 164.2, 165.2 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*E*_{rel}) = 265.0 (1.00), 482.0 (0.93), 506.0 nm (0.92).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 540.6 (1.00), 578.4 nm (0.85).

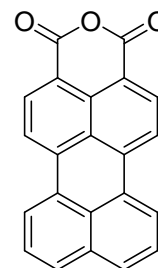
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 482.0 nm, $E_{482 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0217, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (EI): m/z (%) = 505 (2) $[M + 2H]^+$, 504 (9) $[M + H]^+$, 503 (23) $[M]^+$, 487 (2), 486 (6), 333 (2), 323 (1) $[M + 2H - C_{13}H_{26}]^+$, 322 (6) $[M + H - C_{13}H_{26}]^+$, 321 (33) $[M - C_{13}H_{26}]^+$, 320 (100) $[M - H - C_{13}H_{26}]^+$, 304 (3), 303 (2), 277 (5), 275 (1), 251 (2), 250 (2).

HRMS (EI): ber.: $C_{35}H_{37}O_2N$ $[M]^+$: 503.2824
gef.: 503.2827 Δ = 0.0003

D.1.5 Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**)^[12]

N-(1-Octylnonyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid (4.01 g, 7.16 mmol) wurde solange bei 100 °C in *tert*-Butanol gerührt bis eine homogene Lösung vorlag. Anschließend gab man feingemörstertes KOH (85 %, 2.61 g, 46.5 mmol) hinzu und ließ bei 100 °C über Nacht rühren. Im Anschluss versetzte man die Reaktionsmischung mit einer wässrigen Lösung aus HCl (2 M) und Eisessig (1:1, 200 mL). Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und in wenig Chloroform aufgenommen. Es folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (63 - 200 μm). Verunreinigungen konnten mit dem Laufmittel CHCl_3 eluiert werden. Das Produkt konnte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und Eisessig (10:1) als intensiv rot-orange-fluoreszierenden Bande eluiert werden. Nach Entfernen der Lösemittel im Vakuum nahm man den Rückstand in wenig CHCl_3 auf und fällte ihn mit MeOH. Dies lieferte Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**) als roten Feststoff.



4

Ausbeute: 1.52 g (**4**, 4.72 mmol, 66 %)

Schmelzpunkt: > 400 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.25

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2364.4 (w), 1975.6 (w), 1782.6 (w), 1752.0 (m), 1724.0 (m), 1593.4 (m), 1571.4 (m), 1500.0 (m), 1371.2 (m), 1343.1 (m), 1285.7 (m), 1234.0 (m), 1153.2 (w), 1133.3 (m), 1076.7 (br, m), 1021.1 (s), 999.0 (m), 860.8 (w), 844.9 (m), 836.0 (m), 810.6 (s), 768.7 (m), 742.2 (vs) 678.1 (w), 657.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.64 (t, 3J = 8.0 Hz, 2H, CCHCHCH), 7.93 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CCCHCHCH), 8.44 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, CCCHCHCH), 8.47 (d, 3J = 7.5 Hz, 2H, OCCCHCH), 8.57 ppm (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, OCCCHCH).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 488.2 (1.00), 508.4 nm (0.91).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 547.1 (1.00), 584.5 nm (0.83).

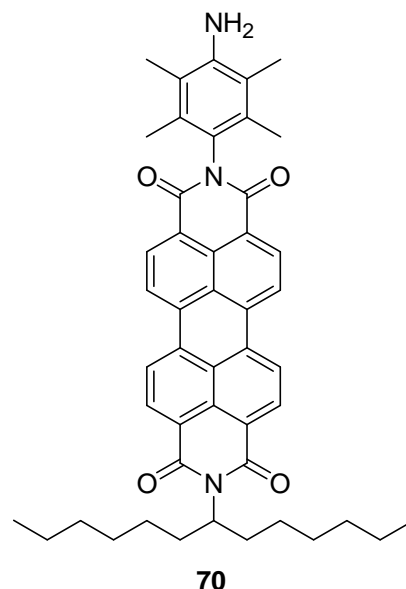
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm, $E_{487 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0256, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (EI): m/z (%) = 324 (7) $[M + 2\text{H}]^+$, 323 (49) $[M + \text{H}]^+$, 322 (100) $[M]^+$, 279 (9) $[M + \text{H} - \text{CO}_2]^+$, 278 (44) $[M - \text{CO}_2]^+$, 251 (18), 250 (98) $[M - \text{C}_2\text{O}_3]^+$, 249 (20), 248 (28), 247 (5), 246 (4), 161 (5), 125 (68), 124 (36), 112 (8), 69 (3).

HMRS (EI): ber.: $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_3$ $[M]^+$:	322.0630	
gef.:	322.0594	Δ = 0.0036

D1.6 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**70**)^[36]

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre sowie Lichtausschluss wurden *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**2**, 2.99 g, 5.22 mmol, 1.00 Äq.), 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (1.29 g, 7.73 mmol, 1.50 Äq.) und Imidazol (5.00 g) zusammengegeben und 4 h auf 105°C erhitzt. Zu der noch warmen Reaktionslösung gab man EtOH (10.0 mL) und goß das Reaktionsgemisch auf eine Mischung aus wässriger HCl-Lösung (100 mL, 2 M) und Eisessig (100 mL). Der Niederschlag wird nach 4 h abfiltriert, und 12 h bei 110°C über Nacht getrocknet. Es folgte zunächst eine säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel (63 - 200 µm) mit CHCl₃. Das gewünschte Produkt konnte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃ und Ethanol (100:1) als dunkelrote, schwach fluoreszierende Bande eluiert werden. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Produkt in wenig CHCl₃ gelöst und mit MeOH gefällt. Auf diese Weise erhielt man das Amin **70** als rotes Pulver.



Ausbeute: 1.81 g (**70**, 2.51 mmol, 48 %)

***R_f* (Kieselgel, Chloroform/EtOH 25:1):** 0.31

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3477.8 (w), 3392.1 (w), 2922.3 (s), 2854.3 (m), 1696.0 (s), 1651.9 (s), 1592.5 (s), 1578.7 (s), 1506.2 (w), 1456.7 (w), 1430.1 (w), 1404.3 (m), 1348.1 (m), 1327.4 (s), 1249.1 (s), 1173.8 (w), 1105.2 (w), 960.2 (w), 853.7 (w), 839.4 (w), 808.0 (w), 669.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.16 - 1.41 (m, 16H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.80 - 1.91 (m, 2H, CHCH₂), 2.06 (s, 6H, CCH₃), 2.16 (s, 6H, 2 CCH₃), 2.19 - 2.32 (m, 2H, CHCH₂), 3.70 (br, 2H, NH₂), 5.13 - 5.21 (m, 1H, NCH), 8.63 - 8.84 ppm (m, 8 H, CH_{arom}).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 14.4, 15.3, 22.6, 27.0, 29.2, 31.9, 32.4, 54.6, 123.1, 123.6, 123.8, 126.5, 126.9, 129.4, 130.0, 131.2, 132.5, 134.8, 135.3, 163.4, 163.9, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E) = 460.2 (0.22), 489.9 (0.61), 527.6 nm (1.00)

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 579.0 (0.60), 622.7 nm (0.15)

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0133, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.03

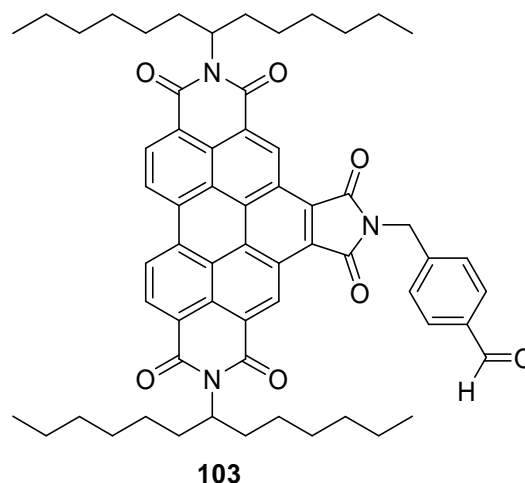
MS (EI): m/z (%) = 721 (15) $[M + \text{H}]^+$, [720 (55) $[M]^+$, 719 (100) $[M - \text{H}]^+$, 703 (3) $[M - \text{NH}_3]^+$, 539 (13) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 538 (34) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 537 (21) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 522 (9), 520 (9), 519 (8), 506 (10), 505 (19), 504 (7), 391.1 (16), 390 (6), 373.1 (13), 346.1 (8), 345.1 (9), 164.0 (9), 148 (13), 147 (35).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4[M]^+$:	719.3723	
gef.:	719.3703	Δ = 0.0020

D1.7 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-formylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**103**)^[28]

D1.7.1 Einstufige Synthese via Kondensation

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(carboximid)-11,12-anhydrid (**7**, 948 mg, 1.12 mmol) wurden in frisch destillierten Chinolin (50.0 mL) gelöst und mit 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (1.96 g, 10.9 mmol) versetzt. Man erhitzte die Reaktionslösung 12 h auf 170 °C. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz auf eine wässrige HCl-Lösung (500 mL, 2 M) gegossen und der entstandene Niederschlag 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abtrennen der überstehenden Lösung durch Filtration erhielt man ein braunes Rohprodukt, welches noch mehrmals mit H₂O gewaschen wurde. Nachdem das Rohprodukt 12 h bei 110 °C getrocknet wurde, erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel (63 - 200 µm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃ und EtOH (100:1). *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-formylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**103**) konnte auf diese Weise als intensiv gelb fluoreszierende Bande isoliert werden. Das Produkt wurde in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Dies lieferte **103** als orange-gelben Feststoff.



D1.7.2 Zweistufige Synthese durch säurekatalysierte Hydrolyse

Zu einer Lösung von *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-[4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzyl]benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (36.0 mg, 35.6 µmol) in THF (10.0 mL) gab man eine wässrige HCl-Lösung (0.10 mL, 200 µmol, 2M) und erhitzte die Reaktionslösung 5 h unter Rückfluss. Danach wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dadurch konnte man **103** als orange-gelben Feststoff isolieren.

D1.7.3 Synthese via Oxidation des Benzylalkohols

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-hydroxymethylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (22.0 mg, 22.7 µmol, 1.00 Äq.) wurde in DMSO (2.00 mL) gelöst, mit wässriger HBr-Lösung (48%, 67.0 µmol, 2.95 Äq.) versetzt und 24 h auf 110 °C erhitzt. Nach

Beendigung der Reaktion goß man den Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (50.0 mL, 2 M). Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl_3 mehrmals extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man erneut mit wässriger HCl-Lösung (50.0 mL, 2 M) und extrahierte nochmals mit CHCl_3 , bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt unter Lichtausschluss säulenchromatographisch über Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und EtOH (100:1) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **103** nach dem Trocknen als orangen Feststoff.

Ausbeute: D1.7.1: 760 mg (**103**, 787 μmol , 71 %)
D1.7.2: 33.0 mg (**103**, 34.0 μmol , 92 %)
D1.7.3: 11.0 mg (**103**, 11.4 μmol , 50 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.43

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2): 0.80

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.3 (s), 2923.6 (vs), 2855.7 (s), 2362.7 (w), 1769.7 (w), 1711.1 (vs), 1687.7 (s), 1656.7 (vs), 1624.4 (w), 1610.2 (w), 1594.9 (m), 1523.7 (w), 1455.9 (w), 1413.8 (m), 1395.1 (m), 1382.0 (m), 1364.0 (s), 1347.0 (m), 1318.1 (vs), 1272.6 (m), 1239.7 (m), 1210.6 (m), 1167.4 (m), 1102.1 (w), 940.8 (w), 856.9 (w), 811.7 (m), 781.8 (w), 764.0 (m), 748.3 (w), 723.0 (w), 659.9 (w), 623.9 (w), 586.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (t, 3J = 6.7 Hz, 12H, CH_3), 1.25 - 1.47 (m, 32H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.91 - 2.10 (m, 4H, CHCH_2), 2.27 - 2.49 (m, 4H, CHCH_2), 5.25 (s, 2H, NCH_2), 5.22 - 5.41 (m, 2H, NCH), 7.78 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2H, OCHCCHCH), 7.81 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2H, OCHCCHCH), 9.09 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CHCHCCO), 9.18 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, CHCHCCO), 10.00 (s, CHO), 10.18 ppm (s, 2H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 27.1, 29.3, 31.8, 32.5, 41.9, 55.4, 122.9, 123.8, 124.4, 127.0, 127.4, 129.6, 130.3, 132.8, 136.1, 167.5, 191.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 273.2 (29030), 360.4 (29240), 378.0 (42380), 410.6 (15270), 436.4 (39100), 466.4 nm (60180).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 477.5 (1.00), 510.1 (0.75), 549.8 nm (0.25).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$, $E_{435 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0078$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.17$

MS (EI): m/z (%) = 968 (14) $[M + 2H]^+$, 967 (38) $[M + H]^+$, 966 (49) $[M]^+$, 785 (30) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 784 (54) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 783 (44), 604 (21), 603 (65) $[M + H - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 602 (100) $[M - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 601 (59), 574 (12), 573 (14), 496 (19), 119 (37), 105 (10), 91 (34), 69 (21), 55 (27), 44 (35).

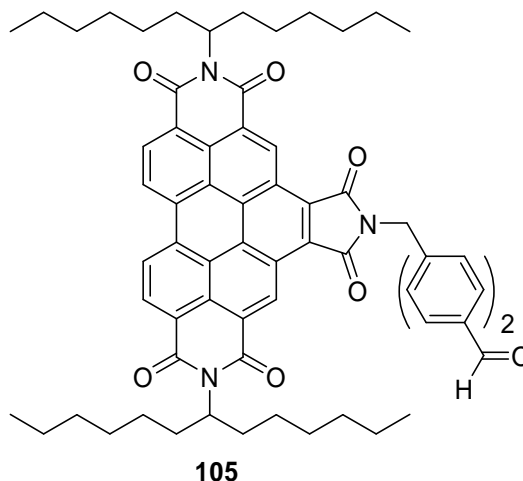
HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{62}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_7$ $[M]^+$:	965.4979	
gef.:	965.4978	$\Delta = 0.0001$

$\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_7$ [966.2]	ber. (%):	C: 77.07	H: 6.99	N: 4.35
	gef. (%):	C: 77.30	H: 7.04	N: 4.24

D1.8 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-{[4-formylphenyl]benzyl]benzo[*ghi*]- perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (105)^[28]

D1.8.1 Einstufige Synthese via Kondensation

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(carboximid)-11,12-anhydrid (**7**, 509 mg, 599 μmol) wurden in frisch destillierten Chinolin (25.0 mL) gelöst und mit 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin (1.50 g, 5.97 mmol) versetzt. Man erhitzte die Reaktionslösung 12 h auf 170 °C. Im Anschluss wurde der Reaktionsansatz auf eine wässrige HCl-Lösung (200 mL, 2 M) gegossen und der entstandene Niederschlag 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abtrennen der überstehenden Lösung durch Filtration erhielt man ein braunes Rohprodukt, welches noch mehrmals mit H₂O gewaschen wurde. Nachdem das Rohprodukt 12 h bei 110 °C getrocknet wurde, erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel (63 -200 μm) mit CHCl₃ als Laufmittel. *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-{[4-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl]benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**105**) konnte auf diese Weise als intensiv gelb fluoreszierende Bande isoliert werden. Das Produkt wurde in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Dies lieferte **105** als orange-gelben Feststoff.



D1.8.2 Zweistufige Synthese durch säurekatalysierte Hydrolyse

Zu einer Lösung von *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-{[4-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl]benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (25.0 mg, 23.0 μmol) in THF (10.0 mL) gab man eine wässrige HCl-Lösung (0.10 mL, 200 μmol , 2 M) und erhitzte die Reaktionslösung 12 h unter Rückfluss. Danach wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dadurch konnte man **105** als orange-gelben Feststoff isolieren.

Ausbeute: D1.7.1: 337 mg (**105**, 323 μmol , 54 %)
D1.7.2: 22.0 mg (**105**, 21.0 μmol , 88 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.50

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2): 0.86

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.5 (s), 2925.2 (s), 2855.9 (s), 2361.2 (w), 2341.7 (w), 1767.9 (w), 1704.3 (vs), 1661.8 (vs), 1625.2 (m), 1603.4 (s), 1595.3 (s), 1560.3 (w), 1524.2 (m), 1456.4 (m), 1435.1 (m), 1413.7 (s), 1396.2 (s), 1383.8 (s), 1364.4 (s), 1346.4 (s), 1317.1 (vs), 1259.4 (vs), 1240.2 (s), 1207.5 (m), 1168.9 (m), 1090.6 (vs), 1014.7 (vs), 942.6 (m), 924.8 (m), 861.1 (m), 845.6 (m), 809.6 (vs), 792.8 (vs), 764.8 (vs), 746.2 (s), 723.9 (m), 698.7 (m), 659.7 (s), 644.5 (w), 633.4 (w), 624.4 (m), 607.8 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (t, 3J = 6.6 Hz, 12H, CH_3), 1.25 - 1.39 (m, 32H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.91 - 2.09 (m, 4H, CHCH_2), 2.28 - 2.47 (m, 4H, CHCH_2), 5.23 (s, 2H, NCH_2), 5.23 - 5.42 (m, 2H, NCH), 7.54 - 7.94 (m, 8H, C_{arom}), 9.07 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, CHCHCCO), 9.16 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, CHCHCCO), 10.03 (s, CHO), 10.23 ppm (s, 2H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 27.1, 29.3, 31.8, 32.5, 41.8, 55.4, 122.8, 123.7, 127.1, 127.6, 127.8, 129.8, 130.3, 130.3, 135.3, 139.5, 136.5, 167.6, 191.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 276.2 (0.71), 290.8 (0.71), 360.8 (0.50), 377.8 (0.70), 410.2 (0.26), 435.8 (0.65), 466.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 476.6 (1.00), 510.4 (0.74), 548.2 nm (0.23).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0101, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.20

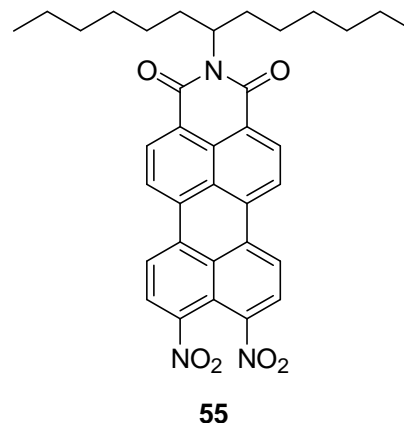
MS (EI): m/z (%) = 1044 (9) [$M + 2\text{H}$] $^+$, 1043 (20) [$M + \text{H}$] $^+$, 1042 (26) [M] $^+$, 861 (14) [$M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 860 (31) [$M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 859 (31), 680 (21), 679 (62) [$M + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 678 (100) [$M - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 677 (45), 676 (7), 496 (15), 195 (37), 167 (18), 55 (11).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{68}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_7$ [M] $^+$: 1041.5292
gef.: 1041.5302 Δ = 0.0010

C₆₈H₇₁N₃O₇ [1042.3]	ber. (%):	C: 78.36	H: 6.87	N: 4.03
	gef. (%):	C: 77.61	H: 6.77	N: 3.97

D1.9 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (**55**)^[12]

Perylenmonoimid (**11**, 350 mg, 695 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in Essigsäureanhydrid (2.50 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Suspension gab man tropfenweise eine eisgekühlte Lösung aus konz. HNO₃ (65%, 183 mg, 2.91 mmol, 4.12 Äq.) in Essigsäureanhydrid (2.50 mL). Man ließ die Reaktionsmischung 2 h bei 0 °C und weitere 4 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend goß man die zähflüssige, dunkelrote Suspension auf Eiswasser (200 mL),



ließ den entstandenen Niederschlag 12 h altern und trennte ihn durch Filtration von der überstehenden Lösung ab. Das getrocknete Rohprodukt wurde danach säulenchromatographisch zweimal mit Kieselgel (63 -200 μ m) und einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃ und Isohexan (3:1) aufgereinigt. Dabei konnte das Produkt jeweils als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande eluiert werden. Danach wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dadurch erhielt man **55** als roten Feststoff.

Ausbeute: 92.0 mg (**55**, 155 μ mol, 22 %)

R_f (Kieselgel, CHCl₃/ Isohexan 3:1): 0.18

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2923 (m), 2858 (m), 1703 (m), 1662 (s), 1598 (m), 1531 (s), 1461 (w), 1410 (w), 1353 (s), 1320 (m), 1248 (w), 1184 (w), 1117 (w), 850 (w), 809 (w), 748 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 6H, CH₃), 1.19 – 1.38 (m, 16H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.80 – 1.96 (m, 2H, CHCH₂), 2.14 – 2.33 (m, 2H, CHCH₂), 5.18 (tt, ³*J* = 9.3 Hz, ³*J* = 5.9 Hz, 1H, NCH), 8.41 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, H_{arom}), 8.61 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, H_{arom}), 8.63 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, H_{arom}), 8.71 ppm (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, H_{arom}).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 54.9, 118.8, 122.8, 123.9, 125.7, 126.9, 129.2, 130.0, 133.0, 145.9, 163.2, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 254.6 (0.54), 413.0 (0.07, sh), 442.6 (0.27), 471.6 (0.69), 505.4 nm (1.00)

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 527.6 (1.00), 563.8 (0.80), 616.5 nm (0.26, sh).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 473 nm, $E_{472 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0204, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

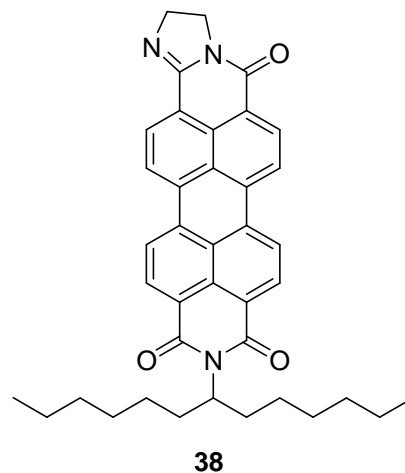
MS (EI): m/z (%) = 595 (12) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 594 (36) $[\text{M}]^+$, 593 (100) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 549 (6) $[\text{M}+\text{H}-\text{NO}_2]^+$, 548 (9) $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$, 547 (14) $[\text{M}-\text{H}-\text{NO}_2]^+$, 413 (24) $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 412 (80) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 411 (83) $[\text{M} - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 365 (73), 336 (57), 335 (66), 308 (54).

HRMS (EI):	ber.: $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_6$ $[\text{M}]^+$:	593.2526	
	gef.:	593.2522	Δ = 0.0004

$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_6$ [593.7]	ber. (%):	C: 70.81	H: 5.94	N: 7.08
	gef. (%):	C: 70.76	H: 6.04	N: 7.02

D1.10 2-(1-Hexylheptyl)-10,11-dihydroimidazo[2,1-*a*]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinoline-1,3,8(2*H*)-trion (38)^[116]

Das *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-dicarbonsäurebis-anhydrid (**2**, 100 mg, 174 μmol , 1.00 Äq.), 1,2-Diaminoethan (180 mg, 2.99 mmol, 0.20 mL, 17.2 Äq.) und Chinolin (10.0 mL) erhitze man 2 h auf 180 °C und anschließend auf ein Gemisch aus wässriger HCl-Lösung (50.0 mL, 2 M) und EtOH (25.0 mL) gegossen. Den entstandenen violetten Niederschlag ließ man 1 h altern und entfernte die über stehende Lösung durch Filtration. Nach Trocknen wurde das Rohprodukt an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und Aceton (5:1) chromatographiert. Sämtliche produktenthaltenden Fraktionen wurden vereinigt und erneut säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und Aceton (5:1) aufgereinigt. Das Produkt konnte jeweils als intensiv rot fluoreszierende Bande eluiert werden. Danach wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dadurch erhielt man **38** als roten Feststoff isolieren.



Ausbeute: 29.0 mg (**38**, 48.5 μmol , 28 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Aceton 15:1): 0.21

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2926 (m), 2853 (m), 1699 (s), 1660 (s), 1610 (w), 1589 (s), 1580 (w), 1550(w), 1504 (m), 1391 (m), 1351 (s), 1335 (m), 1313 (m), 1286 (s), 1249 (m), 1230 (w), 1179 (w), 1102 (w), 849 (s), 803 (s), 739 (s), 718 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 (t, 3J = 6.5 Hz, 6H, CH_3), 1.14 – 1.41 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.77 - 1.89 (m, 2H, CHCH_2), 2.07 - 2.30 (m, 2H, CHCH_2), 4.00 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H, CH_2NCO), 4.11(d, 3J = 7.3 Hz, 2H, CH_2NCCCH), 5.01 - 5.19 (m, 1H, NCH), 7.76 - 8.02 (m, 6H, CH_{arom}), 8.33 ppm (d, 3J = 7.2 Hz, 2H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.7, 27.1, 29.4, 29.6, 32.0, 32.6, 44.0, 53.9, 54.6, 121.1, 121.3, 121.8, 122.4, 122.8, 124.7, 125.9, 126.2, 126.6, 128.4, 129.0, 129.2, 130.8, 131.1, 132.0, 132.7, 134.1, 134.6, 154.0, 159.2, 162.8, 164.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 439.1 (0.09), 466.9 (0.25), 490.5 (0.65), 538.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 551.4 (1.00), 587.8 (0.60), 642.7 nm (0.12).

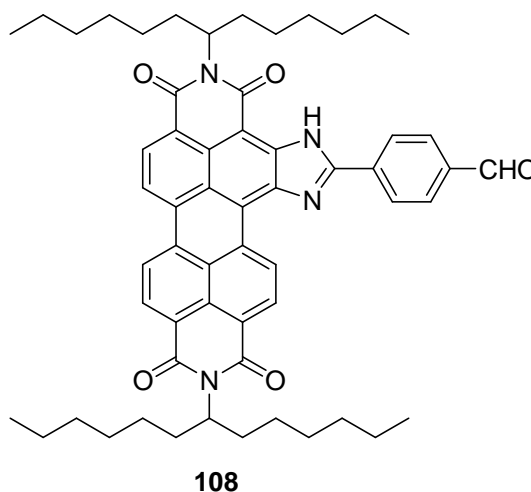
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 494 nm, $E_{494 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0288, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.96

MS (EI): m/z (%) = 599 (3) $[M+H]^+$, 598 (12) $[M]^+$, 597 (29) $[M-H]^+$, 580 (6), 417 (11) $[M + H - C_{13}H_{26}]^+$, 416 (44) $[M - C_{13}H_{26}]^+$, 415 (100) $[M - H - C_{13}H_{26}]^+$.

HRMS (EI): ber.: C₃₉H₃₉N₃O₃ $[M]^+$: 597.2991
gef.: 597.2943 Δ = 0.0048

D1.11 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-formylphenyl)imidazolo [4',5':3,4] anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (108)^[108]

Perylenbisimid (**1**, 303 mg, 402 μ mol 1.00 Äq.), Natriumamid (303 mg, 7.77 mmol 19.4 Äq.) und 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonitril (7.60 g, 43.4 mmol, 108 Äq.) wurden 20 h auf 165 °C erhitzt. Im Anschluss entfernte man überschüssiges 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonitril destillativ im Feinvakuum und extrahierte den Rückstand mit CHCl₃ (150 mL) gegen wässriger HCl-Lösung (150 mL, 2 M). Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wurde das rot-violette Rohprodukt an



Kieselgel (63 - 200 μ m) mit CHCl₃ säulenchromatographisch aufgereinigt. Anschließend refluxierte man das erhaltene Produkt 8 h mit CHCl₃ (100 mL) und einem Gemisch aus wässriger HCl-Lösung (150 mL, 2 M) und Eisessig (150 mL). Die organischen Lösemittel wurden im Vakuum entfernt, der Farbstoff in wenig CHCl₃ gelöst und mit MeOH ausgefällt. Dies lieferte **108** als schwarz-violetten Feststoff.

Ausbeute: 56.0 mg (**108**, 62.3 μmol , 16 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.64

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3290.1 (w), 2951.6 (m), 2921.0 (s), 2853.1 (s), 1698.9 (s), 1681.5 (vs), 1649.3 (s), 1637.2 (s), 1611.5 (m), 1592.6 (vs), 1573.9 (m), 1538.1 (w), 1495.5 (w), 1466.8 (w), 1436.8 (w), 1414.3 (w), 1387.0 (w), 1340.9 (vs), 1305.5 (m), 1259.7 (m), 1213.9 (m), 1172.2 (w), 1120.8 (w), 1063.0 (w), 1015.4 (w), 965.5 (w), 843.7 (w), 814.0 (m), 755.1 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.74-0.86 (m, 12H, CH_3), 1.14-1.40 (m, 32H, CH_2C $\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.85-1.99 (m, 4H, CHCH_2), 2.19-2.33 (m, 4H, CHCH_2), 5.14-5.32 (m, 2H, NCH), 8.16 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH_{aryl}), 8.50 - 8.58 (m, 2H, CH_{aryl}), 8.63-8.88 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.15 (s, 1H, CHO), 10.81 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.72 ppm (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 14.2, 22.6, 22.9, 25.4, 27.2, 27.3, 29.2, 32.1, 32.1, 32.7, 54.7, 121.7, 123.4, 124.0, 127.5, 127.8, 128.5, 129.2, 130.8, 130.9, 131.1, 133.6, 135.2, 138.6, 138.8, 143.8, 191.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 391.8 (0.19), 440.6 (0.16), 463.5 (0.16), 507.1 (0.17), 546.2 (0.53), 591.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 599.1 (1.00), 652.9 (0.42), 716.5 nm (0.08).

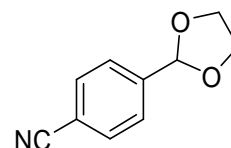
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 546 nm, $E_{546 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0347, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (EI): m/z (%) = 900 (62) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 899 (100) $[\text{M}]^+$, 882 (5), 718 (6) $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 717 (12) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 536 (25) $[\text{M} + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 535 (33) $[\text{M} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$.

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_5$ $[\text{M}]^+$: 898.5033
gef.: 898.5029 Δ = 0.0004

D1.12 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonitril ^[47]

Eine Lösung von Cyanobenzaldehyd (25.8 g, 196 mmol) in Toluol (200 mL) wurde mit Ethylenglykol (47.2 mL, 846 mmol) und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat versetzt und 12 h unter Rückfluss an einem Wasserabscheider gerührt. Nach Abkühlen und Zugabe von wässriger Na₂CO₃-Lösung (5%, 250 mL) wurde das Reaktionsgemisch mit Et₂O (3 · 200 mL) extrahiert und die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhielt man ein gelbliches Öl, welches bei Raumtemperatur langsam als hellgelber Feststoff auskristallisierte. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus Et₂O/*n*-Pentan (3:1, 5.00 mL) umkristallisiert und als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 30.8 g (176 mmol, 89 %).

Schmelzpunkt: 41 - 42 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3408.8 (w), 3101.9 (w), 3064.1 (w), 2958.4 (m), 2888.5 (s), 2363.0 (w), 2228.0 (s), 1821.9 (w), 1690.3 (w), 1615.6 (w), 1508.0 (w), 1479.6 (w), 1428.6 (m), 1387.9 (m), 1312.6 (w), 1286.5 (m), 1221.2 (m), 1138.0 (w), 1116.3 (w), 1074.1 (s), 1019.8 (m), 976.8 (s), 952.7 (s), 834.3 (vs), 721.9 (w), 640.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.03 - 4.14 (m, 4H, OCH₂CH₂), 5.85 (s, 1H, OCH), 7.57 - 7.59 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, CHCH), 7.68 ppm (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, CHCH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 65.5 (OCH₂), 102.5 (OCH), 112.9 (CCHO), 118.6 (CCN), 127.2 (CHCCHO), 132.2 (CHCCN), 143.1 ppm (CN).

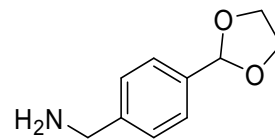
MS (EI): *m/z* (%) = 175 (28) [*M*]⁺, 174 (100) [*M* - H]⁺, 144 (10) [*M* - CH₃O]⁺, 131 (5) [*M* - C₂H₄O]⁺, 130 (34) [*M* - C₂H₅O]⁺, 115 (13) [*M* - C₂H₄O₂]⁺, 102 (29) [*M* - C₃H₅O₂]⁺, 73 (26) [C₃H₅O₂]⁺.

HRMS (EI): ber.: C₁₀H₉NO₂ [*M*]⁺: 175.0633
 gef.: 175.0626 Δ = 0.0007

C₁₀H₉NO₂ [175.2]	ber. (%):	C: 68.56	H: 5.18	N: 8.00
	gef. (%):	C: 68.46	H: 5.11	N: 7.91

D1.13 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin ^[27,47]

Unter N₂-Atmosphäre wurde LiAlH₄ (8.70 g, 229 mmol) in absolutiertem Diethylether (140 mL) suspendiert. Anschließend gab man bei 0 °C tropfenweise eine Lösung von 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzonitril (9.68 g, 55.3 mmol) in absolutiertem Diethylether (100 mL) hinzu und ließ den Reaktionsansatz 12 h bei Raumtemperatur rühren. Unter Eiskühlung wurde tropfenweise eine wässrige NaOH-Lösung (12%, 100 mL) zugegeben und die organische Phase mit Diethylether extrahiert (3 · 100 mL). Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin als gelbes Öl.



Ausbeute: 5.47 g (30.5 mmol, 55 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3369.6 (m), 2951.8 (m), 2885.1 (s), 2360.2 (w), 1642.8 (w), 1616.1 (w), 1513.9 (w), 1473.6 (w), 1428.8 (m), 1387.4 (m), 1300.0 (w), 1220.6 (m), 1177.9 (w), 1074.4 (vs), 1018.5 (m), 966.3 (m), 940.2 (s), 810.4 (s), 723.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (s, 2H, NH₂), 3.87 (s, 2H, CH₂N), 4.01 - 4.13 (m, 4H, OCH₂CH₂), 5.80 (s, 1H, OCH), 7.30 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CHCCHCH), 7.43 ppm (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CHCCHCH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 46.3 (CH₂NH₂), 65.3 (OCH₂), 103.7 (OCH), 126.7 (CH₂CCH), 127.1 (CH₂CCHCH), 136.5 (CH₂CCH), 144.4 ppm (OCHC).

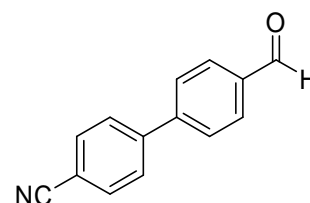
MS (EI): m/z (%) = 179 (9) [M]⁺, 178 (50) [M - H]⁺, 162 (24) [M - NH₃]⁺, 135 (4) [M - C₂H₄O]⁺, 134 (31) [M - C₂H₅O]⁺, 118 (20), 106 (100) [M - C₃H₅O₂]⁺, 91 (14), 73 (43) [C₃H₅O₂]⁺.

HRMS (EI): ber.: C₁₀H₁₃NO₂ [M]⁺: 179,0946
gef.: 179.0912 Δ = 0.0034

C₁₀H₁₃NO₂ [179.2]	ber. (%):	C: 67.02	H: 7.31	N: 7.82
	gef. (%):	C: 67.28	H: 7.43	N: 8.01

D1.14 4'-Formylbiphenyl-4-carbonitril^[49]

Unter einer N₂-Atmosphäre wurde Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (1.26 g, 1.09 mmol) in Toluol (90.0 mL) gelöst und 4-Brombenzonitril (8.03 g, 53.4 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Diese



Lösung wurde mit einer Suspension aus 4-Formylphenylborsäure (8.23 g, 45.2 mmol, 1.00 Äq.) in Methanol (40.0 mL) und wässriger Na₂CO₃-Lösung (55.0 mL) versetzt, woraufhin sich ein Zwei-Phasen-Gemisch ausbildete. Nachdem der Reaktionsansatz 19 h unter Rückfluss erhitzt wurde, ließ man das Reaktionsgemisch abkühlen und entfernte das Lösemittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase mit einem Gemisch aus wässriger Na₂CO₃-Lösung (2 M, 170 mL) und konzentrierter Ammoniak-Lösung (34.0 mL) mehrmals gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit kaltem Ethanol gewaschen und abgenutscht. Man erhielt das Produkt als hellgrauen Feststoff.

Ausbeute: 6.30 g (30.4 mmol, 67 %)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051.1 (w), 2842.3 (w), 2747.0 (w), 2223.8 (s), 2016.3 (w), 1933.1 (w), 1697.4 (vs), 1682.8 (vs), 1603.6 (vs), 1574.9 (m), 1555.7 (m), 1519.4 (w), 1494.4 (m), 1428 (w), 1392.9 (s), 1312.4 (m), 1295.5 (m), 1217.5 (s), 1205.8 (s), 1172.2 (s), 1110.0 (m), 1005.6 (m), 969.9 (w), 909.8 (w), 839.3 (s), 811.6 (vs), 780.4 (s), 736.3 (m), 724.3 (m), 710.2 (w), 687.6 (s), 628.7 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 – 7.80 (m, 6H, CHOCCHCHCCCHCH), 7.97 – 8.04 (m, 2H, CHOCCH), 10.09 ppm (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 112.2 (CCN), 118.5 (CN), 127.9 (CHOCCHCH), 128.0 (CCHCHCCN), 130.4 (CHOCCH), 132.8 (CHCCN), 136.1 (CCHO), 144.1 (CCCHCHCCN), 144.9 (CCCHCHCCN), 191.6 ppm (CHO).

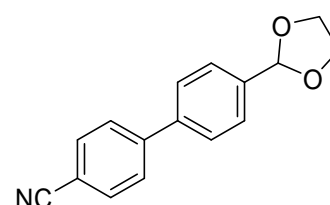
MS (DEI): m/z (%) = 207 (81) $[M]^+$, 206 (100) $[M - H]^+$, 178 (31) $[M - CHO]^+$, 151 (34), 75 (49).

HRMS (EI): ber.: $C_{14}H_9NO$ $[M]^+$: 207.0684
 gef.: 207.0692 $\Delta = 0.0012$

$C_{14}H_9NO$ [207.2]	ber. (%):	C: 81.14	H: 4.38	N: 6.76
	gef. (%):	C: 80.42	H: 4.46	N: 6.59

D1.15 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-biphenyl-4-carbonitril ^[27]

Zu einer Lösung aus 4'-Formylbiphenyl-4-carbonitril (6.30 g, 30.4 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (160 mL) wurde Ethylenglycol (7.00 mL, 125 mmol, 4.10 Äq.) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat gegeben und der Reaktionsansatz an einem Wasserabscheider 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde diese mit wässriger Na_2CO_3 -Lösung (5 %, 150 mL) versetzt und mit Diethylether (3 · 170 mL) extrahiert. Daraufhin wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen und anschließend über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand zur Reinigung aus *n*-Hexan/EtOH (5:1, 200 mL) umkristallisiert, so dass man das Produkt als farblosen Feststoff erhielt.



Ausbeute: 5.19 g (20.7 mmol, 68 %)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070.0 (w), 2956.2 (m), 2884.5 (s), 2364.8 (w), 2225.5 (vs), 1930.0 (w), 1808.3 (w), 1607.0 (s), 1555.9 (w), 1495.9 (m), 1481.2 (w), 1432.2 (m), 1401.8 (s), 1386.3 (s), 1312.4 (w), 1286.4 (w), 1227.2 (w), 1212.0 (w), 1184.5 (w), 1137.2 (w), 1117.2 (w), 1073.1 (s), 1021.8 (m), 1005.9 (w), 971.7 (m), 942.1 (m), 860.5 (w), 817.4 (vs), 720.2 (w), 689.9 (w), 648.7 cm^{-1} (w).

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.02 – 4.20 (m, 4H, OCH_2CH_2), 5.87 (s, 1H, OCH), 7.58 – 7.76 ppm (m, 8H, H_{arom}).

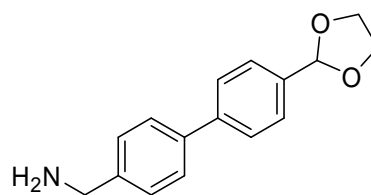
^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 65.6 (OCH_2), 103.5 (OCH), 111.4 (CCN), 119.1 (CN), 127.4 (OCHCCHCH), 127.5 (OCHCCH), 128.0 (CHCHCCN), 132.8 (CHCCN), 138.7 (OCHCCHCHC), 140.3 (CCHCHCCN), 145.5 ppm (OCHC).

MS (EI): m/z (%) = 252 (9) $[M + H]^+$, 251 (49) $[M]^+$, 250 (100) $[M - H]^+$, 207 (10) $[M - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 206 (34) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2]^+$, 190 (18) $[M - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 179 (49) $[M - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 178 (14) $[M - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 177 (10), 151 (12), 73 (4) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$.

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ $[M]^+$: 251.0946
 gef.: 251.0924 Δ = 0.0022

D1.16 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin ^[27]

Unter einer Ar-Atmosphäre wurde eine Suspension aus LiAlH_4 (2.53 g, 66.6 mmol, 4.30 Äq.) in absolutiertem THF (70.0 mL) vorgelegt und unter Eiskühlung eine Lösung aus 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-carbonitril (3.89 g, 15.5 mmol, 1.00 Äq.) in absolutiertem THF (45.0 mL) innerhalb von 2 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und bei Raumtemperatur 17 h rühren. Danach wurde unter Eiskühlung wässrige NaOH-Lösung (12 %, 50.0 mL) zugetropft und anschließend das dabei ausgefallene Lithium- bzw. Aluminiumhydroxid abgenußt. Das Filtrat extrahierte man mit Diethylether (5 · 150 mL) und trocknete die organischen Phasen über MgSO_4 . Durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Produkt als weißer Feststoff gewonnen.



Ausbeute: 1.68 g (6.56 mmol, 63 %)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3380.6 (w), 3029.2 (w), 2954.1 (w), 2888.8 (m), 2842.8 (m), 2587.5 (w), 2189.2 (w), 1915.8 (w), 1644.5 (w), 1613.9 (m), 1558.0 (w), 1498.0 (m), 1484.1 (m), 1432.8 (m), 1403.6 (s), 1382.7 (s), 1346.2 (m), 1310.4 (m), 1277.4 (m), 1229.5 (m), 1205.9 (s), 1183.8 (m), 1137.3 (w), 1114.0 (m), 1074.2 (vs), 1016.9 (s), 1003.6 (s), 964.9 (vs), 940 (vs), 874.1 (s), 838.4 (vs), 798.5 (vs), 713.0 (m), 697.1 (m), 627.7 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ = 1.74 (br, 2H, NH_2), 3.71 (s, 2H, CH_2NH_2), 3.92 – 4.06 (m, 4H, OCH_2CH_2), 5.73 (s, 1H, OCH), 7.39 (d, 3J = 9.1 Hz, 2H, H_{arom}), 7.47 (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, H_{arom}), 7.57 (d, 3J = 9.1 Hz, 2H, H_{arom}), 7.63 ppm (d, 3J = 8.9 Hz, 2H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO): δ = 45.7 (CH_2NH_2), 65.3 (OCH_2), 103.1 (OCH), 126.8 (CHCCH_2), 126.9 (CHCHCCH_2), 127.6 (CHCHCCHO), 128.1 (CHCHCCHO), 137.4 (CCH_2NH_2), 138.0 (CCHCHCH_2), 141.4 (OCHCCHCHC), 144.3 ppm (OCHC).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3380.6 (w), 3029.2 (w), 2954.1 (w), 2888.8 (m), 2842.8 (m), 2587.5 (w), 2189.2 (w), 1915.8 (w), 1644.5 (w), 1613.9 (m), 1558.0 (w), 1498.0 (m), 1484.1 (m), 1432.8 (m), 1403.6 (s), 1382.7 (s), 1346.2 (m), 1310.4 (m), 1277.4 (m), 1229.5 (m), 1205.9 (s), 1183.8 (m), 1137.3 (w), 1114.0 (m), 1074.2 (vs), 1016.9 (s), 1003.6 (s), 964.9 (vs), 940 (vs), 874.1 (s), 838.4 (vs), 798.5 (vs), 713.0 (m), 697.1 (m), 627.7 cm^{-1} (m).

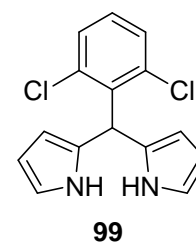
MS (EI): m/z (%) = 256 (12) [$M + \text{H}$] $^+$, 255 (66) [M] $^+$, 254 (100) [$M - \text{H}$] $^+$, 211 (8) [$M - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$] $^+$, 210 (38) [$M - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$] $^+$, 196 (12) [$M - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] $^+$, 183 (22) [$M - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$] $^+$, 182 (48) [$M - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$] $^+$, 181 (13) [$M - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$] $^+$, 167 (33), 166 (60), 165 (38), 152 (19), 106 (24) [$M - \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$] $^+$, 73 (41) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$] $^+$.

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ [M] $^+$: 255.1259
gef.: 255.1240 Δ = 0.0019

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ [255.3]	ber. (%):	C: 75.27	H: 6.71	N: 5.49
	gef. (%):	C: 74.74	H: 6.78	N: 5.22

D1.17 2,6-Dichlorophenyldipyrromethan (99)^[101]

1,5 Dichlorobenzaldehyd (5.00 g, 28.6 mmol, 1.00 Äq.) wurden in Pyrrol (192 g, 2.86 mol, 198 mL, 100 Äq.) gelöst und 15 Minuten mit Argon gespült. Im Anschluss versetzte man die Reaktionslösung mit MgBr₂ (2.63 g, 14.3 mmol, 0.50 Äq.) und ließ den Ansatz für 1.5 h bei Raumtemperatur unter Argon-Spülung rühren. Nach Zugabe von NaOH (5.71g, 143 mmol, 5.00 Äq.) wurde die Suspension durch Filtration über Kieselgur (Celite®) von unlöslichen Rückständen befreit und Pyrrol mittels Vakuumdestillation ($3.7 \cdot 10^{-1}$ mbar, 140 °C) aus dem Filtrat entfernt. Das zurückbleibende braune, zähflüssige Öl reinigte man säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 µm) mit einem Laufmittelgemisch aus Cyclohexan/Ethylacetat/NEt₃ (80:20:1) als gelb gefärbte Bande. Nach Entfernung der organischen Lösemittel erhielt man ein gelb-braunes Öl, welches sich durch Zugabe von Cyclohexan (25.0 mL) kristallisieren ließ. Durch weitere Umkristallisation mit Cyclohexan (200 mL) ließ sich **99** in Form eines gelben Feststoffs gewinnen.



Ausbeute: 4.18 g (**99**, 14.3 mmol, 50 %)

R_f (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat/TEA 80:20:1): 0.43

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 6.15 – 6.31 (m, 2H, H_{Pyrrol}), 6.26 – 6.31 (m, 2H, H_{Pyrrol}), 6.56 (s, 1H, CH), 6.74 -6.77 (m, 2H, C_{Pyrrol}), 7.18 (t, , ³J = 8.3 Hz, 1H, H_{phenyl}), 7.40 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, H_{phenyl}), 8.31 ppm (br, 2H, NH).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 40.1, 106.9, 108.7, 117.0, 128.8, 129.3, 129.9, 136.0, 137.4 ppm.

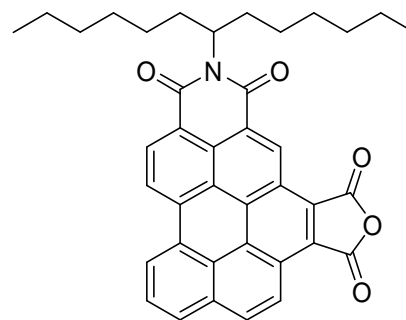
MS (EI): m/z (%) = 291 (50) [M]⁺, 290 (100) [M-H]⁺, 289 (52) [M-2H]⁺, 255 (4) [M-H-³⁵Cl]⁺, 253 (6) [M-H-³⁷Cl]⁺, 224 (10), 188 (13), 145 (70).

HRMS (EI): ber.: C₁₅H₁₂Cl₂N₂ [M]⁺: 290.0378
 gef.: 290.0371 Δ = 0.0007

D2 Angulare Benzoperylenbisimide

D2.1 *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**)

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (**11**, 5.43 g, 10.8 mmol, 1.00 Äq.) und Maleinsäureanhydrid (217 g, 2.21 mol, 205 Äq.) wurden 2 h bei 100 °C erhitzt und anschließend *p*-Chloranil (5.52 g, 22.6 mmol, 2.09 Äq.) hinzugefügt und einen Tag bei 140 °C erhitzt. Der noch warmen Reaktionslösung fügte man Aceton (60.0 mL) hinzu und goss den Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 250 mL). Den entstandenen Niederschlag ließ man 12 h altern und entfernte die überstehende Lösung durch Filtration. Nach Trocknen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 µm) mit CHCl₃ aufgereinigt, wobei sowohl *p*-Chloranil als auch nicht umgesetztes Edukt entfernt wurde. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃/Eisessig (19:1) als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt, so dass **12** als rot-oranger Feststoff erhalten werden konnte.

**12**

Ausbeute: 5.58 g (**12**, 9.33 mmol, 87 %)

Schmelzpunkt: 344 - 348 °C

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃/Eisessig 20:1):** 0.59

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.3 (m), 2920.0 (m), 2852.7 (w), 2361.3 (w), 2337.7 (w), 1832.0 (m), 1775.9 (m), 1705.7 (m), 1664.8 (vs), 1602.2 (m), 1489.6 (w), 1457.5 (w), 1403.5 (w), 1378.2 (w), 1354.1 (w), 1328.6 (m), 1292.7 (s), 1216.0 (m), 1204.6 (w), 1174.6 (s), 1165.8 (s), 1121.8 (m), 937.9 (w), 901.9 (w), 863.5 (w), 848.1 (w), 838.6 (s), 813.4 (m), 765.9 (s), 754.8 (m), 740.1 (w), 724.9 (w), 666.2 (m), 655.6 cm⁻¹ (w).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.17 – 1.30 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.94 – 2.02 (m, 2H, CHCH_2), 2.27 – 2.41 (m, 2H, CHCH_2), 5.28 – 5.36 (m, 1H, NCH), 8.36 (t, 3J = 7.5 Hz, 1H, CCHCHCH), 8.48 (d, 3J = 9.0 Hz, 1H, NCOCCHCHCCCH), 8.53 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, OCOCCHCHCHCCCH), 9.08 – 9.16 (m, 2H, H_{arom}), 9.30 – 9.32 (m, 2H, H_{arom}), 10.09 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 13.9, 22.8, 27.2, 29.4, 32.4, 32.5, 54.6, 119.1, 120.2, 121.3, 121.5, 122.9, 123.1, 123.8, 124.3, 125.7, 126.4, 126.9, 128.5, 129.5, 130.1, 132.0, 137.7, 138.4, 162.1, 166.9, 167.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 265.7 (19370), 295.0 (17180), 347.6 (34520), 361.9 (46660), 438.4 (25500), 477.6 nm (10180).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 502.5 (1.00), 530.1 nm (0.74).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 347 nm, $E_{347\text{nm}} / 1 \text{ cm}$ = 0.0288, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.64

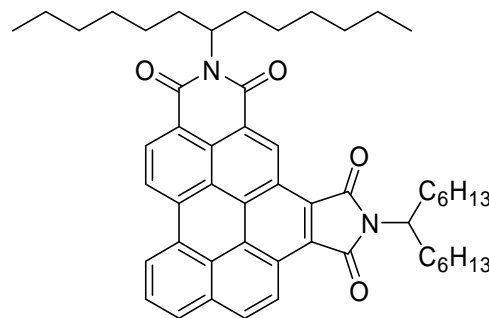
MS (EI): m/z (%) = 598 (12) $[M]^+$, 429 (4), 428 (5), 416 (97) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 415 (100) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 356 (3), 345 (6), 344 (17), 343 (25), 299 (5), 298 (5), 273 (2), 272 (4), 55 (3), 42 (7), 37 (3).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{NO}_5[M]^+$: 597.2515
gef.: 597.2518 Δ = 0.0003

$\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{NO}_5$ [597.7]	ber. (%):	C: 78.37	H: 5.90	N: 2.34
	gef. (%):	C: 78.12	H: 5.94	N: 2.29

D2.2 *N-N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(di-carboximid) (**13**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**13**, 150 mg, 251 μmol , 1.00 Äq.), 1-Hexylheptylamin (500 mg, 2.51 mmol, 10.0 Äq.), Imidazol (6.00 g) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat wurden 2 h bei 130 °C erhitzt. Anschließend wurde dem noch warmen Reaktionsansatz Ethanol (10.0 mL) zugefügt. Nach

**13**

dem Erkalten gab man zu dem Reaktionsansatz 2 M HCl (1:1, 250 mL) hinzu. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl_3 mehrmals extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man mit 2 M HCl ($3 \cdot 150 \text{ mL}$) und extrahierte nochmals mit CHCl_3 , bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (63 - 200 μm) mit dem Laufmittel CHCl_3 aufgereinigt, wobei das Produkt nach einem schwach gelb fluoreszierenden Vorlauf als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande eluiert werden konnte. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **13** nach dem Trocknen als orangen Feststoff.

Ausbeute: 182 mg (**13**, 234 μmol , 93 %)

Schmelzpunkt: 320 - 325 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.80

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951.4 (vs), 2922.2 (vs), 2854.5 (vs), 1759.6 (s), 1703.0 (vs), 1661.5 (vs), 1626.3 (m), 1604.6 (m), 1579.2 (m), 1525.3 (w), 1447.0 (m), 1444.5 (m), 1421.3 (w), 1397.4 (s), 1360.4 (vs), 1344.3 (vs), 1321.9 (vs), 1243.6 (m), 1203.1 (w), 1172.0 (w), 1121.2 (w), 1081.2 (w), 836.8 (m), 811.6 (m), 764.1 (m), 750.0 (m), 723.7 (w), 664.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 0.84 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.24 – 1.30 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.34 – 1.45 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.87 – 1.94 (m, 2H, CHCH_2), 1.95 – 2.02 (m, 2H, CHCH_2), 2.26 – 2.32 (m, 2H, CH

CH_2), 2.34 – 2.41 (m, 2H, CHCH_2), 4.41 – 4.46 (m, 1H, NCHCH_2), 5.27 – 5.36 (m, 1H, NCHCH_2), 8.09 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, CCHCHCH), 8.22 (d, $^3J = 9.6$ Hz, 1H, NCOCCHCHCCCH), 8.29 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, OCOCCHCHCHCCCH), 8.91 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, H_{arom}), 9.18 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, H_{arom}), 10.19 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 27.1, 29.1, 29.3, 31.7, 31.8, 32.5, 32.8, 52.7, 54.9, 121.6, 122.2, 122.7, 123.2, 123.5, 124.3, 124.7, 126.1, 126.3, 127.4, 127.8, 128.1, 128.5, 129.7, 131.7, 131.8, 134.2, 169.1, 169.6$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 266.9 (24810), 349.4 (27070), 364.1 (48930), 437.1 (28240), 475.6 \text{ nm} (8540)$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 492.5 (1.00), 520.1 \text{ nm} (0.70)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 349 \text{ nm}$, $E_{349\text{nm} / 1\text{cm}} = 0.0117$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.31$

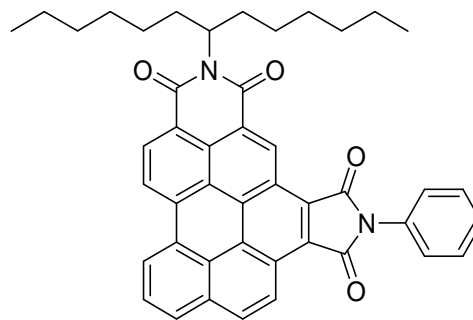
MS (EI): m/z (%) = 780 (9) $[M + H]^+$, 779 (28) $[M]^+$, 778 (57) $[M - H]^+$, 598 (26) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 597 (80) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 596 (100) $[M - H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 511 (35), 427 (87), 416 (11) $[M + H - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 415 (35) $[M - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 414 (21) $[M - H - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$.

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4[M]^+$: 778.4710
gef.: 778.4685 $\Delta = 0.0025$

$\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$ [779.1]	ber. (%):	C: 80.17	H: 8.02	N: 3.60
	gef. (%):	C: 79.84	H: 7.78	N: 3.67

D2.3 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(phenyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**14**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.) wurde mit Anilin (0.20 g, 0.20 mL, 2.19 mmol, 4.30 Äq.) und Imidazol (2.18 g) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei 130 °C gerührt. Der noch warmen Schmelze wurden EtOH (10.0 mL) zugeführt. Die erkaltete Suspension wurde in CHCl_3 (50.0 mL) aufgenommen und zweimal mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 30,0 mL) gewaschen. Das Lösemittel wurde entfernt und das Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μm) gereinigt. Zunächst wurde CHCl_3 als Laufmittel verwendet, danach ein Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Isohexan (3:1). Das Produkt eluierte als intensiv gelbe fluoreszierende Bande. Die Lösemittel wurden entfernt, das Produkt in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **14** als orangen Feststoff.

**14**

Ausbeute: 33.0 mg (**14**, 49.1 μmol , 97 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.76

Schmelzpunkt: > 250 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3078.2 (w), 2951.8 (m), 2924.4 (s), 2854.9 (s), 1936.4 (w), 1765.4 (m), 1703.4 (vs), 1658.3 (vs), 1624.8 (s), 1603.9 (s), 1580.9 (m), 151.6 (s), 1455.5 (m), 1444.7 (m), 1421.9 (w), 1391 (m), 1376.0 (s), 1355.3 (m), 1323.4 (s), 1289.8 (m), 1244.9 (m), 1223.3 (w), 1203.4 (w), 1181.7 (w), 1158.4 (m), 1113.1 (m), 971.6 (w), 941.1 (w), 885.8 (w), 837.7 (m), 811.2 (m), 764.6 (m), 750.9 (m), 724.9 (w), 690.7 (w), 664.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.32 – 1.37 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.41 – 1.53 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.02 – 2.08 (m, 2H, NCHCH_2), 2.24 – 2.32 (m, 2H, NCHCH_2), 5.17 – 5.21 (m, 1H, NCH), 7.50 – 7.56 (m, 2H, H_{Phenyl}), 7.67 (d, 3J = 1.3 Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7.68 – 7.69 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 7.72 (t, 3J = 7.3 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 7.81 (d, 3J = 7.1 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.16 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.21 (d,

$^3J = 7.2$ Hz, 1H, H_{Perylen}), 8.27 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1H, H_{Perylen}), 8.47 – 8.49 (m, 1H, H_{Perylen}), 9.09 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 27.3, 29.4, 29.7, 31.9, 32.5, 54.9, 120.4, 120.6, 120.7, 122.0, 122.2, 122.8, 123.9, 124.4, 125.5, 126.0, 126.3, 127.1, 128.0, 129.0, 129.2, 130.8, 131.1, 131.4., 132.5, 166.3, 166.8$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 349.6 (41000), 367.8 (72980), 416.8 (30620), 438.3 (43570), 479.9$ nm (14070).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 497.5 (1.00), 523.1$ nm (0.74).

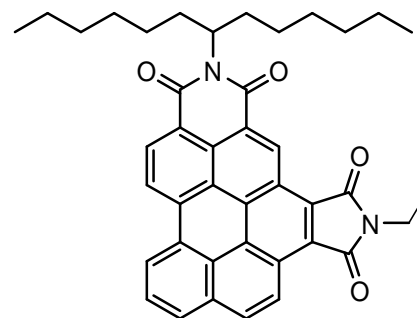
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, $E_{350 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0283$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.21$

MS (EI): $m/z (\%) = 673 (14) [M]^+, 672 (26) [M - H]^+, 491 (66) [M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+, 490 (100) [M - H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+, 445 (12)$.

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4 [M]^+$: 672.2988
gef.: 672.2997 $\Delta = 0.0009$

D2.4 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(ethyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**15**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre mit Ethylaminhydrochlorid (35.0 mg, 439 μmol , 8.70 Äq.) und Imidazol (2.25 g) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Schutzgas 4 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von EtOH (20 mL) aus der Schmelze ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt. Das Produkt eluierte als intensiv gelb fluoreszierende Bande. Das Lösemittel wurde entfernt und das Produkt in etwas CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Man erhielt **15** als orangenen Feststoff.

**15**

Ausbeute: 31.0 mg (**15**, 49.6 μmol , 99 %).

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.68

Schmelzpunkt: 249 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3077.8 (w), 2952.3 (m), 2925.2 (s), 2855.9 (m), 1761.0 (m), 1703.3 (vs), 1658.8 (vs), 1626.3 (w), 1604.4 (m), 1579.2 (w), 1526.5 (w), 1442.3 (m), 1400.9 (s), 1375.7 (s), 1349.5 (s), 1323.5 (s), 1286.8 (m), 1244.5 (m), 1206.7 (w), 1178.8 (w), 1122.1 (w), 1103.5 (w), 1043.3 (w), 984.8 (w), 964.4 (w), 941.9 (w), 902.3 (w), 837.8 (m), 811.9 (m), 765.2 (m), 751.3 (m), 724.5 (w), 664.2 (w), 654.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 – 0.95 (m, 6H, CH_3), 1.38 – 1.45 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.46 (t, 3J = 7.2 Hz, 3H, NCH_2CH_3), 1.48 – 1.59 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.04 – 2.11 (m, 2H, NCHCH_2), 2.29 – 2.39 (m, 2H, NCHCH_2), 3.76 (q, 3J = 7.6 Hz, 2H, NCH_2CH_3), 5.16 – 5.28 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 7.29 – 7.38 (m, 1H, H_{arom}), 7.51 – 7.70 (m, 2H, H_{arom}), 7.82 – 8.12 (m, 3H, H_{arom}), 8.36 – 8.53 (m, 1H, H_{arom}), 9.07 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.7, 27.2, 29.4, 31.9, 32.5, 41.4, 41.3, 54.9, 121.1, 121.3, 121.6, 122.3, 123.1, 123.4, 124.0, 125.2, 125.3, 127.7, 127.9, 129.4, 131.3, 168.3, 168.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 349.0 (20450), 365.6 (36860), 436.8 (27040), 476.9 nm (7990).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 494.02 (1.00), 519.3 nm (0.73).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 349 nm, $E_{349 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0110, Referenz S-13 mit Φ = 1.00) Φ = 0.20

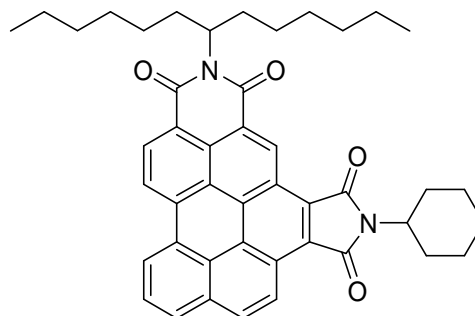
MS (EI): m/z (%) = 626 (10) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 625 (20) $[\text{M}]^+$, 444 (20) $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 443 (70) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 442 (100) $[\text{M} - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 427 (16), 343 (6).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$: 624.2988
gef.: 624.2975 Δ = 0.0013

$\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$ [624.8]	ber. (%):	C: 78.82	H: 6.45	N: 4.48
	gef. (%):	C: 78.58	H: 6.45	N: 4.35

D2.5 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(cyclohexyl)benzo[ghi]perylene-**3,4:6,7-bis(dicarboximid) (16)**

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.), Cyclohexylamin (49.8 mg, 502 μmol , 10.0 Äq.) und Imidazol (2.10 g) wurden mit katalytischen Mengen Zinkacetat-Dihydrat versetzt und 2 h bei 140 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von EtOH (15.0 mL) aus der Schmelze ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (63 – 200 μm) mit CHCl_3 eluierte das Produkt als intensiv gelb fluoreszierende Bande. Das Lösemittel wurde entfernt und das Produkt in etwas CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Man erhielt **16** als orangen Feststoff.

**16**

Ausbeute: 30.0 mg (**16**, 44.2 μmol , 88 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.78

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948.4 (s), 2924.1 (vs), 2854.5 (s), 2361.2 (w), 2337.3 (w), 1760.6 (m), 1704.2 (vs), 1660.9 (vs), 1625.8 (m), 1604.6 (s), 1577.8 (m), 1555.9 (w), 1456.4 (w), 1392.0 (s), 1370.8 (vs), 1323.7 (vs), 1289.2 (w), 1261.1 (m), 1244 (m), 1171.9 (w), 1116.5 (w), 1095.0 (w), 1056.7 (w), 1019.8 (w), 837.1 (s), 811.0 (vs), 764.0 (s), 750.1 (s), 664.0 (m), 654.3 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H, CH_3), 1.33 – 1.39 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.43 – 1.63 (m, 11H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ + CH_2 cyclohexyl), 1.85 – 1.91 (m, 1H, CH_2 cyclohexyl), 2.03 – 2.13 (m, 6H, NCHCH_2 + CH_2 cyclohexyl), 2.32 – 2.38 (m, 2H, NCHCH_2), 2.40 – 2.47 (m, 2H, CH_2 cyclohexyl), 4.24 – 4.31 (m, 1H, CH cyclohexyl), 5.23 – 5.28 (m, 1H, NCH), 7.57 – 7.62 (m, 1H, H_{arom}), 7.74 (t, 3J = 6.9 Hz, 1H, CCHCHCH), 7.86 (d, 3J = 6.6 Hz, 1H, CCHCHCH), 8.16 – 8.24 (m, 2H, H_{arom}), 8.37 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, H_{arom}), 8.47 – 8.56 (m, 1H, H_{arom}), 9.29 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 25.3, 26.3, 27.3, 29.4, 30.2, 31.9, 32.5, 51.1, 54.8, 120.5, 120.9, 122.0, 122.4, 122.6, 123.5, 123.8, 124.5, 124.8, 125.5, 127.0, 127.7, 129.1, 130.7, 130.8, 132.5, 167.9, 168.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 280.6 (17850), 333.5 (13300), 350.2 (26620), 366.0 (48380), 437.4 (27740), 478.2 nm (7990).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 490.4 (1.00), 518.5 nm (0.72).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 349$ nm, $E_{349 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0144$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.22$

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 680 (25) $[M+H]^+$, 679 (47) $[M]^+$, 662 (8), 594 (5) $[M - 2H - \text{Cyclohexyl}]^+$, 498 (24) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 497 (71) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 496 (100) $[M - H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 543 (10), 415 (31), 414 (43).

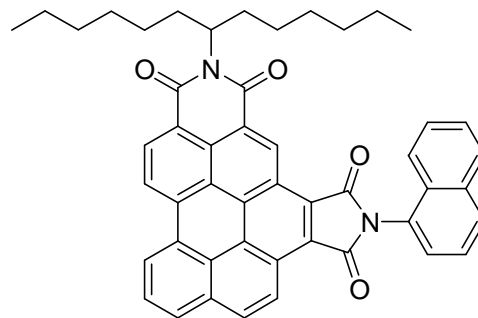
HRMS (EI):	ber.: $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ $[M]^+$:	678.3458	
	gef.:	678.3454	$\Delta = 0.0004$

$\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ [678.9]	ber. (%):	C: 79.62	H: 6.83	N: 4.13
	gef. (%):	C: 79.12	H: 6.83	N: 4.08

D2.6 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(1-naphthyl)benzo[*ghi*]perylene-

3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**17**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.), 1-Aminonaphthalin (53.9 mg, 377 μmol , 7.50 Äq.) und Imidazol (2.00 g) wurden mit katalytischen Mengen Zinkacetat-Dihydrat versetzt und 2 h bei 140 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von EtOH (15.0 mL) aus der Schmelze ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (63 – 200 μm) mit CHCl_3 eluierte das Produkt als intensiv gelb fluoreszierende Bande. Das Lösemittel wurde entfernt und das Produkt in etwas CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Man erhielt **17** als orangen Feststoff.



17

Ausbeute: 31.0 mg (**17**, 42.9 μmol , 85 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.65

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3087.3 (w), 3054.3 (w), 2950.4 (m), 2923.5 (s), 2854.3 (m), 2359.2 (w), 2338.4 (w), 1765.2 (m), 1711.6 (vs), 1657.2 (vs), 1622.7 (m), 1602.9 (s), 1576.5 (m), 1511.7 (w), 1464.2 (m), 1398.9 (vs), 1361.5 (vs), 1344.9 (vs), 1324.9 (vs), 1291.5 (s), 1246.6 (m), 1223.7 (m), 1183.1 (m), 1159.8 (m), 1098.8 (s), 944.8 (w), 889.1 (w), 840.0 (vs), 811.4 (vs), 795.0 (vs), 775.0 (vs), 765.4 (vs), 751.0 (s), 721.0 (s), 663.7 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.77 - 0.89 (m, 6H, CH_3), 1.16 - 1.42 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.88 - 2.03 (m, 2H, CHCH_2), 2.28 - 2.40 (m, 2H, CHCH_2), 5.25 - 5.33 (m, 1H, NCH), 7.49 - 7.53 (m, 1H, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 7.55 - 7.58 (m, 1H, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 7.72 (dd, 1H, $^3J = 7.2\text{Hz}$, $^3J = 8.3\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 7.77 (dd, 1H, $^3J = 1.1\text{Hz}$, $J = 7.1\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 7.82 (d, 1H, $^3J = 8.6\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 8.01 (d, 1H, $^3J = 8.0\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 8.08 (d, 1H, $^3J = 8.3\text{Hz}$, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 8.25 (t, 1H, $^3J = 7.7\text{Hz}$, H_{arom}), 8.41 (d, 1H, $^3J = 9.0\text{Hz}$, H_{arom}), 8.45 (d, 1H, $^3J = 7.5\text{Hz}$,

H_{arom}), 9.00 - 9.09 (m, 1H, H_{arom}), 9.16 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz, H_{arom}), 9.38 (d, 1H, $^3J = 8.9$ Hz, H_{arom}), 10.32 ppm (s, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 29.7, 31.8, 32.5, 55.0, 122.1, 122.6, 123.4, 124.0, 125.6, 126.6, 127.2, 127.4, 128.5, 128.7, 130.1, 132.2, 132.5, 134.6, 167.5, 168.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 280.6 (27100), 349.3 (30210), 366.4 (46370), 417.2 (19510), 438.3 (28480), 480.1 nm (8310).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 499.3 (1.00), 527.2 nm (0.75).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, $E_{350 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0144$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.24$

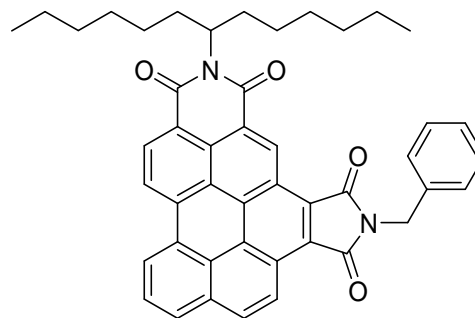
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 724 (12) $[M+H]^+$, 723 (27) $[M]^+$, 542 (26) $[M+H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 541 (87) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 540 (100) $[M - H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 495 (20), 425 (5), 344 (4), 270 (3), 128 (2).

HRMS (EI):	ber.: $\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ $[M]^+$:	722.3145	
	gef.:	722.3130	$\Delta = 0.0015$

$\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ [722.9]	ber. (%):	C: 81.42	H: 5.86	N: 3.88
	gef. (%):	C: 81.59	H: 5.81	N: 3.80

D2.7 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(benzyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**18**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.) und Benzylamin (53.8 mg, 502 μmol , 10.0 Äq.) wurden mit Imidazol (2.10 g) versetzt und 2.5 h bei 130 °C gerührt. Die Schmelze wurde mit EtOH (10.0 mL) suspendiert und danach in CHCl_3 (30.0 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde zweimal mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde solange mit CHCl_3 extrahiert bis sie farblos erschien. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt. Das Produkt eluierte als intensiv gelb fluoreszierende Bande. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Produkt in etwas CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **18** als orangenen Feststoff.

**18**

Ausbeute: 29.0 mg (**18**, 42.2 μmol , 84 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.85

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079.3 (w), 3031.7 (w), 2948.4 (m), 2922.3 (s), 2853.7 (m), 2359.2 (w), 2337.3 (w), 1762.0 (m), 1700.5 (vs), 1659.0 (vs), 1625.0 (m), 1603.8 (m), 1577.0 (w), 1455.0 (w), 1432.0 (m), 1393.0 (s), 1379.8 (s), 1339.8 (m), 1322.5 (vs), 1285.2 (m), 1243.2 (m), 1177.5 (w), 1097.5 (w), 1065.8 (m), 1030.6 (w), 941.1 (m), 837.6 (vs), 811.5 (vs), 764.1 (vs), 752.4 (vs), 746.1 (vs), 700.4 cm^{-1} (vs).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.39 – 1.46 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.48 – 1.57 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.06 – 2.14 (m, 2H, CHCH_2), 2.28 – 2.37 (m, 2H, CHCH_2), 4.70 (s, 2H, NCH_2), 5.16 – 5.24 (m, 1H, NCH), 6.55 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, H_{arom}), 6.85 – 6.92 (m, 1H, H_{arom}), 7.12 (t, 3J = 7.6 Hz, 1H, H_{arom}), 7.31 –

7.35 (m, 2H, H_{arom}), 7.51 – 7.58 (m, 5H, H_{arom}), 7.63 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, H_{arom}), 7.64 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, H_{arom}), 8.13 -8.22 (m, 1H, H_{arom}), 8.59 ppm (s, 1H, CCH₂CCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.2, 22.8, 27.4, 29.5, 29.7, 32.0, 32.5, 41.5, 54.8, 119.5, 119.8, 120.2, 121.1, 122.2, 122.5, 123.3, 123.6, 124.2, 125.4, 126.1, 127.4, 128.4, 128.6, 128.8, 129.6, 129.8, 131.7, 136.6, 166.5, 166.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 286.2 (16140), 349.3 (26530), 365.4 (48780), 417.1 (18120), 437.4 (27460), 478.2 nm (8460).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 496.1 (1.00) 524.2 nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 348$ nm, $E_{348 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0125$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.23$

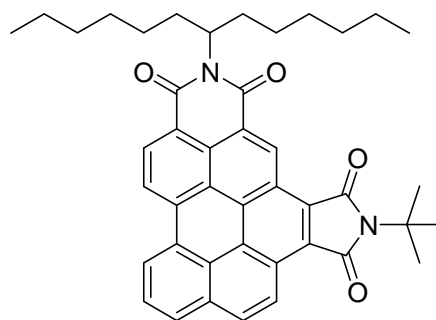
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 688 (6) $[M+H]^+$, 687 (16) $[M]^+$, 686 (31) $[M+H]^+$, 506 (20) $[M + H - C_{13}H_{26}]^+$, 505 (71) $[M - C_{13}H_{26}]^+$, 504 (100) $[M - H - C_{13}H_{26}]^+$, 427 (5), 344 (5), 343 (5), 91 (12).

HRMS (EI):	ber.: C ₄₆ H ₄₂ N ₂ O ₄ $[M]^+$:	686.3145	
	gef.:	686.3141	$\Delta = 0.0004$

C₄₆H₄₂N₂O₄ [686.8]	ber. (%):	C: 80.44	H: 6.16	N: 4.08
	gef. (%):	C: 79.91	H: 6.16	N: 4.06

D2.8 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(*tert*-butyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**19**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.) und *tert*-Butylamin (36.7 mg, 502 μmol , 10.0 Äq.) wurden mit Imidazol (2.60 g) versetzt und 1.5 h bei 130 °C gerührt. Die Schmelze wurde mit EtOH (10.0 mL) suspendiert und danach in CHCl_3 (30.0 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde zweimal mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde solange mit CHCl_3 extrahiert bis sie farblos erschien. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt. Das Produkt eluierte als intensiv gelb fluoreszierende Bande. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Produkt in etwas CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **19** als orangen Feststoff.

**19**

Ausbeute: 6.50 mg (**19**, 9.96 μmol , 20 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.86

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3080.9 (w), 2953.0 (s), 2923.7 (vs), 2854.4 (s), 2358.2 (8w), 2339.9 (w), 1758.8 (m), 1702.7 (vs), 1660.1 (vs), 1625.9 (m), 1604.1 (s), 1583.7 (w), 1460.5 (m), 1399.8 (m), 1374.0 (m), 1358.8 (m), 1350.6 (m), 1335.1 (vs), 1324.3 (vs), 1294.1 (w), 1243.4 (m), 1209.7 (w), 1200.0 (m), 1103.9 (m), 1017.7 (m), 943.4 (w), 901.2 (w), 836.7 (vs), 811.3 (vs), 764.0 (s), 750.1 (vs), 664.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.28 – 1.35 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.40 – 1.52 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.95 (s, 9H, CCH_3), 2.00 – 2.07 (m, 2H, CHCH_2), 2.34 – 2.43 (m, 2H, CHCH_2), 5.26 – 5.34 (m, 1H, NCH), 7.88 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, H_{arom}), 7.92 (t, 3J = 7.6 Hz, 1H, H_{arom}), 8.09 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, H_{arom}), 8.53 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, H_{arom}), 8.69 – 8.80 (m, 2H, H_{arom}), 9.76 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.7, 27.2, 29.4, 31.9, 32.6, 54.8, 58.4, 121.1, 121.8, 122.5, 123.0, 123.4, 124.1, 125.2, 125.3, 126.6, 127.7, 129.4, 131.2, 133.4, 169.5, 169.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 265.1 (27340), 330.2 (14470), 347.8 (28940), 362.8 (53600), 423.2 (21980), 437.6 (28410), 471.6 nm (10180).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 487.8 (1.00), 519.6 nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 348 nm, $E_{348 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0074, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.29$

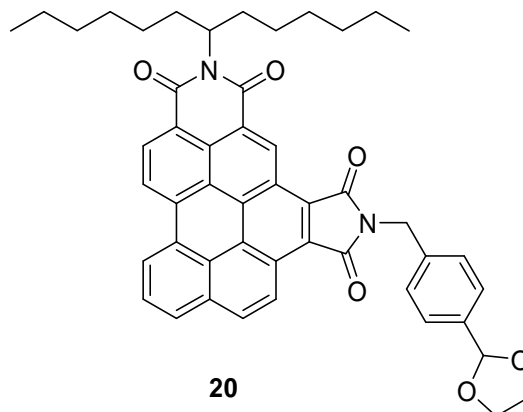
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 654 (17) $[M+\text{H}]^+$, 653 (41) $[M]^+$, 636 (7), 567 (5), 471 (89) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 470 (100) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 456 (30), 415 (88), 414 (92), 397 (13), 343 (7), 313 (4), 300 (3).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ $[M]^+$:	652.3301	
gef.:	652.3301	$\Delta = 0.0000$

D2.9 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-[4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzyl]benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (20)

D2.9.1 Synthese in Chinolin

Eine Lösung von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μ mol, 1.00 Äq.) in Chinolin (10.0 mL) wurde mit 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (90.4 mg, 502 μ mol, 10.0 Äq.) versetzt und 3 Tage bei 165 °C erhitzt. Danach wurde Chinolin durch Destillation im Feinvakuum (67 °C, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der erhaltene



Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μ m) mit einem Gemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (100:1) aufgereinigt. Das Produkt konnte als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande eluiert werden. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum nahm man den Rückstand in wenig CHCl_3 auf, fällt mit MeOH und erhielt so **20** als orangen Feststoff.

D2.9.2 Synthese in Imidazol

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 0.33 g, 0.55 mmol, 1.00 Äq.) und Imidazol (12.5 mg) wurden mit 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (0.25 g, 1.38 mmol, 2.50 Äq.) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat versetzt. Nach Erhitzen auf 130 °C wurde 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die noch warme Reaktionslösung mit Ethanol (15.0 mL) versetzt und nach dem Abkühlen wässrige NaOH-Lösung (2 M, 200 mL) hinzu gegeben. Anschließend extrahierte man das Reaktionsgemisch so lange mit CHCl_3 , bis die organische Phase farblos erschien. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmals mit wässriger NaOH-Lösung gewaschen ($4 \cdot 25$ mL) und die wässrige Phase erneut mit CHCl_3 extrahiert, bis die organische Phase fast keine Färbung mehr aufwies. Anschließend wurden die organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum erfolgte die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel (63 - 200 μ m) mit einem Laufmittelgemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (100:1), wobei Imidazol entfernt wurde. Das Produkt konnte als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande isoliert werden. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dies lieferte **20** als orangen Feststoff.

Ausbeute: Synthese in Chinolin: 13.0 mg (**20**, 17.1 μ mol, 34 %)
 Synthese in Imidazol: 329 mg (**20**, 0.43 mmol, 79 %)

Schmelzpunkt: 335 - 340 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.76

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957.3 (m), 2923.2 (m), 2856.5 (w), 2360.5 (w), 1924.5 (w), 1763.6 (m), 1702.0 (s), 1659.7 (vs), 1625.9 (w), 1604.6 (m), 1578.2 (w), 1517.5 (w), 1431.4 (w), 1394.6 (s), 1380.9 (s), 1341.7 (m), 1323.9 (vs), 1286.8 (w), 1244.1 (w), 1222.1 (w), 1178.1 (w), 1119.5 (w), 1078.5 (m), 1022.7 (w), 971.0 (w), 941.6 (m), 904.6 (w), 839.0 (s), 812.0 (s), 787.7 (w), 764.6 (s), 752.3 (m), 724.6 (w), 665.0 (m), 654.9 (w), 633.5 (w), 625.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.97 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH_3), 1.39 – 1.56 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.07 – 2.13 (m, 2H, CHCH_2), 2.32 – 2.39 (m, 2H, CHCH_2), 4.04 – 4.07 (m, 2H, OCH_2), 4.14 – 4.16 (m, 2H, OCH_2), 4.80 (s, 2H, NCH_2), 5.22 (qi, 3J = 7.4 Hz, 1H, NCH), 5.89 (s, 1H, OCH), 6.87 – 6.91 (m, 1H, H_{arom}), 7.15 (s, 1H, H_{arom}), 7.32 (s, 1H, H_{arom}), 7.57 – 7.60 (m, 1H, H_{arom}), 7.64 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, OCHCCHCH), 7.68 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, OCHCCHCH), 7.79 – 7.87 (m, 2H, H_{arom}), 8.30 (s, 1H, H_{arom}), 8.73 ppm (s, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.8, 27.4, 29.5, 32.0, 32.5, 41.1, 54.7, 65.4, 103.4, 119.8, 120.2, 120.7, 121.2, 121.5, 122.5, 122.6, 123.1, 123.7, 123.8, 124.6, 125.7, 126.5, 127.0, 127.6, 128.7, 129.5, 130.0, 130.2, 132.0, 137.6, 138.5, 162.6, 163.1, 163.6, 164.0, 166.9, 167.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 349.2 (34430), 365.6 (57690), 417.9 (22880), 436.7 (35190), 478.9 nm (9510).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 496.3 (1.00), 521.3 nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0105, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.28

MS (EI): m/z (%) = 760 (6) $[M + H]^+$, 759 (18) $[M]^+$, 758 (33) $[M - H]^+$, 716 (3) $[M + H - C_2H_4O]^+$, 715 (8) $[M - C_2H_4O]^+$, 714 (21) $[M - H - C_2H_4O]^+$, 713 (24) $[M - 2H - C_2H_4O]^+$, 685 (2) $[M - C_3H_6O_2]^+$, 609 (2) $[M - C_9H_{10}O_2]^+$, 596 (1) $[M - C_{10}H_{11}O_2]^+$, 595 (2) $[M - C_{10}H_{12}O_2]^+$, 578 (18) $[M + H - C_{13}H_{26}]^+$, 577 (60) $[M - C_{13}H_{26}]^+$, 576 (100) $[M - H - C_{13}H_{26}]^+$, 575 (27) $[M - 2H - C_{13}H_{26}]^+$, 534 (24) $[M - H - C_2H_4O - C_{13}H_{26}]^+$, 533 (68) $[M - C_2H_4O - C_{13}H_{26}]^+$, 532 (52) $[M - C_2H_4O - C_{13}H_{26}]^+$, 531 (20) $[M - 2H - C_2H_4O - C_{13}H_{26}]^+$, 505 (15) $[M + H - C_3H_5O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 504 (31) $[M - C_3H_5O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 503 (11) $[M - C_3H_5O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 429 (4) $[M + H - C_9H_9O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 428 (9) $[M - C_9H_9O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 427 (21) $[M - C_9H_9O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 415 (2) $[M + H - C_{10}H_{11}O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 414 (7) $[M - C_{10}H_{11}O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 413 (7) $[M - C_{10}H_{11}O_2 - C_{13}H_{26}]^+$, 344 (14), 343 (14), 288 (33), 287 (18), 266 (18), 265 (13), 149 (37), 119 (20), 91 (16).

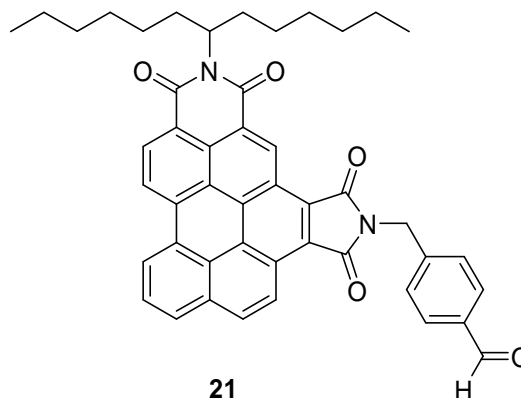
HRMS (EI): ber.: $C_{49}H_{46}N_2O_6 [M]^+$: 758.3356
 gef.: 758.3351 $\Delta = 0.0005$

$C_{49}H_{46}N_2O_6$ [758.9]	ber. (%):	C: 77.55	H: 6.11	N: 3.69
	gef. (%):	C: 77.60	H: 5.97	N: 3.51

D2.10 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-formylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**21**)

D2.10.1 Synthese via Kondensation

Zu *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 0.99 g, 1.65 mmol, 1.00 Äq.) und Imidazol (37.5 mg) wurden 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (0.74 g, 4.13 mmol, 2.50 Äq.) und eine Spatelspitze Zinkacetat gegeben. Der Ansatz wurde 2.5 h bei 130 °C erhitzt. Anschließend gab man dem noch warmen Reaktionsgemisch Ethanol (45.0



mL) hinzu und versetzte den Reaktionsansatz mit einem Gemisch aus 2 M HCl/Eisessig (1:1, 250 mL). Daraufhin wurde so lange mit CHCl₃ extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien, wusch diese mit 2 M HCl/Eisessig (1:1, 5 · 100 mL) und extrahierte erneut mit CHCl₃. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 µm) mit einem Gemisch aus CHCl₃/EtOH (100:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande isoliert und nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum in wenig CHCl₃ aufgenommen. Durch Fällern mit MeOH wurde **21** als oranger Feststoff erhalten.

D2.10.2 Synthese via säurekatalysierte Hydrolyse

Eine Lösung des Acetals **20** (25.0 mg, 33.0 µmol) in THF (10.0 mL) wurde mit wässriger HCl-Lösung (2 M, 0.10 mL) versetzt und 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernte man das Lösemittel im Vakuum, nahm den Rückstand in wenig CHCl₃ auf und wusch mit einem Gemisch aus 2 M HCl/Eisessig (1:1, 3 · 100 mL). Nachdem das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der erhaltene Rückstand erneut in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dadurch konnte **21** als oranger Feststoff isoliert werden.

D2.10.3 Synthese via Oxidation des Benzylalkohols **22**

Der Benzylalkohol **22** (21.0 mg, 29.3 µmol, 1.00 Äq.) wurde in DMSO (2.00 mL) gelöst, mit wässriger HBr-Lösung (48%, 67.0 µmol, 2.28 Äq.) versetzt und für 24 h auf 110 °C

erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion goss man den Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (50.0 mL, 2 M) hinzu. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl_3 mehrmals extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man erneut mit wässriger HCl-Lösung (50.0 mL, 2 M) und extrahierte nochmals mit CHCl_3 , bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt unter Lichtausschluss säulenchromatographisch über Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und EtOH (100:1) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **21** nach dem Trocknen als gelb-orangen Feststoff.

Ausbeute: D2.10.1: 964 mg (**21**, 1.35 mmol, 82 %)

D2.10.2: 23.0 mg (**21**, 32.2 μmol , 96 %)

D2.10.3: 17.0mg (**21**, 23.8 μmol , 81%)

Schmelzpunkt: 331 - 333 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.79

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.8 (m), 2918.4 (m), 2851.7 (w), 2192.6 (w), 1974.0 (w), 1764.3 (m), 1700.8 (vs), 1658.5 (s), 1604.7 (m), 1578.0 (w), 1430.0 (w), 1394.3 (m), 1380.7 (m), 1344.3 (m), 1323.3 (s), 1243.7 (m), 1209.6 (m), 1169.0 (m), 1090.2 (w), 941.9 (w), 838.0 (vs), 811.8 (s), 781.3 (m), 764.1 (s), 752.0 (s), 723.1 (m), 664.1 (m), 654.0 (w), 642.8 (w), 625.8 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3J = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 1.31 – 1.54 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.02 – 2.18 (m, 2H, CHCH_2), 2.30 -2.49 (m, 2H, CHCH_2), 5.05 (s, 2H, NCH_2), 5.25 – 5.37 (m, 1H, NCH), 7.44 – 7.54 (m, 1H, H_{arom}), 7.69 – 7.77 (m, 2H, H_{arom}), 7.83 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, CHCHCCHO), 8.01 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, CHCHCCHO), 8.20 – 8.30 (m, 1H, H_{arom}), 8.33 – 8.44 (m, 2H, H_{arom}), 8.60 – 8.71 (m, 1H, H_{arom}), 9.36 – 9.40 (m, 1H, CCHCCO), 10.10 ppm (s, 1H, CHO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.2, 22.8, 27.4, 29.5, 32.0, 32.6, 41.3, 55.0, 120.1, 120.4, 120.7, 121.5, 121.9, 122.7, 123.4, 124.0, 125.1, 126.0, 126.8, 127.6, 128.9, 130.0, 130.2, 130.5, 132.2, 132.9, 136.2, 142.8, 166.9, 167.1, 191.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 350.2 (31450), 366.1 (57620), 415.1 (20800), 436.9 (31260), 479.7 nm (9450).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 499.9 (1.00), 529.8 nm (0.75).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1 \text{ cm}$ = 0.0135, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.30

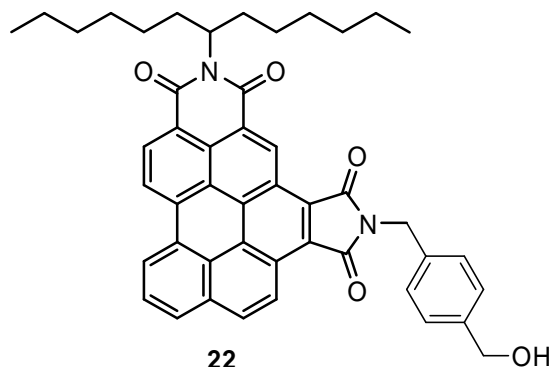
MS (EI): m/z (%) = 716 (3) $[M + H]^+$, 715 (9) $[M]^+$, 714 (18) $[M - H]^+$, 697 (3), 629 (2), 685 (1) $[M - H - \text{CHO}]^+$, 547 (2), 546 (2), 545 (4), 534 (16) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 533 (63) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 532 (100) $[M - H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 515 (3), 505 (2) $[M + H - \text{CHO} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 504 (4) $[M - \text{CHO} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 503 (5) $[M - H - \text{CHO} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 428 (2) $[M - \text{C}_7\text{H}_5\text{O} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 427 (5) $[M - H - \text{C}_7\text{H}_5\text{O} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 414 (1) $[M - \text{C}_8\text{H}_7\text{O} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 413 (2) $[M - H - \text{C}_8\text{H}_7\text{O} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 345 (3), 344 (5), 343 (5), 267 (2), 266 (2), 265 (2), 119 (7), 91 (4), 55 (2).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$ $[M]^+$: 714.3094
gef.: 714.3065 Δ = 0.0029

$\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$ [714.8]	ber. (%):	C: 78.97	H: 5.92	N: 3.92
	gef. (%):	C: 79.00	H: 5.78	N: 3.74

D2.11 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-hydroxymethylbenzyl)benzo[ghi]- perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**22**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 200 mg, 335 μmol , 1.00 Äq.) und (4-Aminomethylphenyl)methanol (69.0 mg, 503 μmol , 1.50 Äq.) wurden in Chinolin (5.00 mL) gelöst und 4 h in einer Mikrowellenapparatur erhitzt (210 °C, 200W, 2.00 Bar). Anschließend



goß man den Reaktionsansatz auf 2 M HCl (250 mL). Daraufhin wurde so lange mit CHCl_3 extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien, wusch diese mit 2 M HCl (3 · 150 mL) und extrahierte erneut mit CHCl_3 . Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Gemisch aus CHCl_3 und EtOH (60:1) aufgereinigt. Die Produktfraktion erscheint als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande. Das Produkt löst man in wenig CHCl_3 aufgenommen und fällt mit MeOH aus. Man erhielt so den Alkohol **22** als oranges Pulver.

Ausbeute: 163 mg (**22**, 228 μmol , 68 %)

Schmelzpunkt: 343 - 349 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.35

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3514.6 (m,br), 2952.7 (s), 2923.8 (vs), 2855.2 (s), 1762.8 (m), 1701.0 (vs), 1657.5 (vs), 1624.9 (m), 1604.0 (s), 1578.0 (m), 1513.6 (w), 1443.9 (m), 1430.7 (m), 1393.9 (s), 1380.3 (s), 1323.3 (vs), 1286.4 (m), 1244.1 (m), 1173 (w), 1091.8 (m), 1046.3 (m), 1019.8 (m), 940.1 (w), 838.3 (m), 811.9 (m), 786.4 (w), 764.9 (m), 752.0 (m), 664.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.96 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH_3), 1.20 – 1.51 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.06 – 2.17 (m, 2H, CHCH_2), 2.27 - 2.38 (m, 2H, CHCH_2), 4.80 (s, 2H, CH_2OH), 5.14 (s, 2H, NCH_2), 5.20 - 5.27 (m, 1H, NCH), 7.04 - 7.16 (m, 1H, H_{arom}), 7.41 - 7.60 (m, 3H, H_{arom}), 7.65 - 7.69 (m, 1H, H_{arom}), 7.73 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.76 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, H_{phenyl}), 8.19 - 8.33 (m, 2H, H_{arom}), 8.69 - 8.84 ppm (m, 1H, H_{arom}).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 13.2, 21.8, 26.5, 28.5, 31.6, 41.3, 55.1, 63.7, 120.0, 120.4, 120.8, 121.5, 121.7, 122.9, 123.2, 124.1, 125.8, 126.1, 126.8, 127.5, 128.5, 130.1, 130.2, 130.6, 132.4, 132.8, 135.9, 142.6, 165.9, 166.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 266.8 (27310), 349.2 (29210), 365.6 (53920), 412.8 (20090), 437.4 (29640), 478.6 nm (9720).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 498.0 (1.00), 525. nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 349 nm, $E_{349\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0239, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.35

MS (EI): m/z (%) = 718 (4) $[M + 2\text{H}]^+$, 717 (20) $[M + \text{H}]^+$, 716 (41) $[M]^+$, 715 (13) $[M - \text{H}]^+$, 714 (23) $[M - 2\text{H}]^+$, 701 (13) $[M + \text{H} - \text{OH}]^+$, 700 (25) $[M - \text{OH}]^+$, 536 (10) $[M + 2\text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 535 (47) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 534 (100) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 533 (47) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 532 (62) $[M - 2\text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 519 (44), 518 (63), 517 (29), 504 (13), 503 (24), 415 (24), 414 (41). .

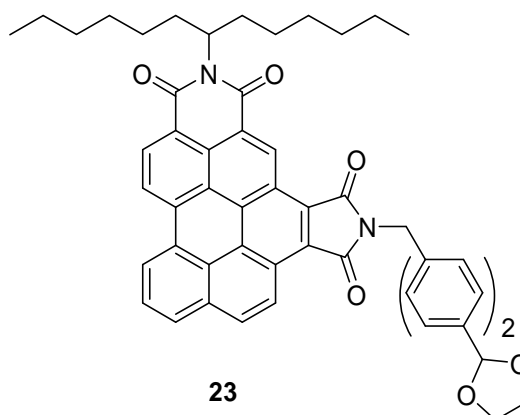
HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$ $[M]^+$: 716.3250
gef.: 716.3240 Δ = 0.0010

$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$ [716.9]	ber. (%):	C: 78.75	H: 6.19	N: 3.91
	gef. (%):	C: 78.22	H: 6.25	N: 3.89

D2.12 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-{[4-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}-benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (23**)**

Zu *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid

(**12**, 0.40 g, 0.67 mmol, 1.00 Äq.), Imidazol (14.3 mg) und einer Spatelspitze Zinkacetat gab man 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin (0.40 g, 1.56 mmol, 2.33 Äq.) und erhitze 7 h bei 130 °C. Danach wurde dem noch warmen Reaktionsgemisch Ethanol (20.0 mL) zugegeben und nach dem Abkühlen mit wässriger NaOH-



Lösung (2 M, 200 mL) versetzt. Man extrahierte mit CHCl₃, bis die organische Phase farblos erschien, und wusch diese mit wässriger NaOH Lösung (2 M, 4 · 100 mL). Die wässrige Phase wurde noch einmal so lange mit CHCl₃ extrahiert, bis die organische Phase farblos blieb. Nachdem die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet wurden, wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel (63 - 200 µm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃/EtOH (100:1) säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt konnte als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande eluiert und das Lösemittel im Vakuum entfernt werden. Nun wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl₃ aufgenommen und Fällern mit MeOH lieferte **23** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 427 mg (**23**, 0.51 mmol, 76 %)

Schmelzpunkt: 344 - 346 °C

***R*_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 10:1):** 0.80

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.3 (m), 2925.2 (m), 2856.4 (w), 2360.5 (w), 1763.2 (m), 1702.4 (s), 1660.2 (vs), 1625.7 (w), 1604.8 (m), 1578.0 (w), 1499.9 (w), 1431.2 (m), 1394.9 (s), 1381.5 (s), 1341.2 (s), 1323.9 (vs), 1286.1 (m), 1244.1 (w), 1223.2 (w), 1209.6 (w), 1177.9 (w), 1117.6 (w), 1079.7 (m), 1027.7 (w), 1007.0 (w), 981.3 (w), 941.6 (m), 906.5 (w), 856.2 (w), 838.3 (s), 811.9 (vs), 792.6 (m), 765.2 (s), 752.0 (m), 724.0 (w), 664.5 (m), 654.7 (w), 626.2 (m), 617.9 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.98 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 1.40 – 1.59 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.06 – 2.13 (m, 2H, CHCH_2), 2.30 – 2.38 (m, 2H, CHCH_2), 3.99 – 4.03 (m, 2H, OCH_2), 4.10 – 4.14 (m, 2H, OCH_2), 4.70 (s, 2H, NCH_2), 5.17 – 5.22 (m, 1H, NCH), 5.81 (s, 1H, OCH), 6.76 – 6.80 (m, 1H, H_{arom}), 7.05 – 7.10 (m, 1H, H_{arom}), 7.21 – 7.26 (m, 1H, H_{arom}), 7.45 – 7.48 (m, 1H, H_{arom}), 7.57 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.64 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.67 – 7.70 (m, 2H, H_{arom}), 7.72 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.76 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 8.10 – 8.16 (m, 1H, H_{arom}), 8.54 ppm (s, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.8, 27.4, 29.5, 32.0, 32.5, 41.0, 54.7, 65.3, 103.4, 120.4, 121.1, 122.5, 123.6, 124.3, 126.3, 127.0, 127.1, 128.6, 129.8, 130.0, 135.8, 137.5, 140.6, 141.3, 166.7, 166.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 349.3 (31310), 365.4 (54920), 414.2 (20600), 437.3 (29810), 478.2 nm (9850).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 496.0 (1.00), 524.8 nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0094, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.27

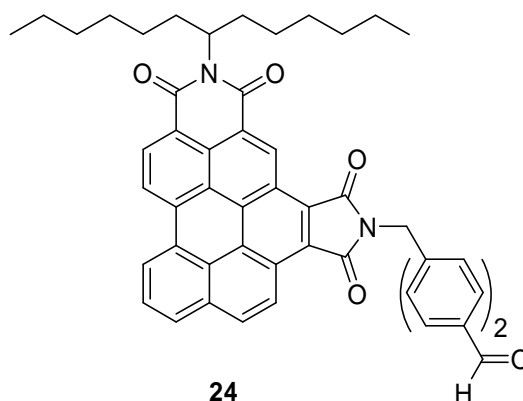
MS (EI): m/z (%) = 836 (4) $[M + \text{H}]^+$, 835 (11) $[M]^+$, 834 (18) $[M - \text{H}]^+$, 791 (3) $[M - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 790 (12) $[M - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$, 654 (14) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 653 (38) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 652 (58) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 651 (21) $[M - 2\text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 611 (5) $[M + \text{H} - \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$, 610 (19) $[M + 2\text{H} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 609 (51) $[M + \text{H} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 609 (51) $[M - \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$, 608 (24) $[M - \text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 596 (6) $[M + \text{H} - \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2]^+$, 595 (4) $[M - \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2]^+$, 581 (50) $[M + 2\text{H} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 580 (100) $[M + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 579 (11) $[M - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 504 (2) $[M + \text{H} - \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 503 (3) $[M - \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 429 (5) $[M + 2\text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$, 428 (14) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$, 427 (26) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2]^+$, 415 (19) $[M + 2\text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2]^+$, 414 (8) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2]^+$, 344 (24), 343 (20), 326 (31), 325 (18), 304 (19), 303 (15), 299 (17), 195 (50), 167 (46), 166 (21), 165 (44), 55 (17), 44 (33) $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$.

HRMS (EI):	ber.: $C_{55}H_{50}N_2O_6$ $[M]^+$:	834.3669		
	gef.:	834.3648	$\Delta = 0.0021$	
$C_{55}H_{50}N_2O_6$ [835.0]	ber. (%):	C: 79.11	H: 6.04	N: 3.35
	gef. (%):	C: 79.35	H: 5.89	N: 3.16

D2.13 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-[(4-formylphenyl)benzyl]benzo[ghi]-perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**24**)

D2.13.1 Synthese via Kondensation

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 1.00 g, 1.67 mmol, 1.00 Äq.), 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin (1.01 g, 3.91 mmol, 2.34 Äq.), Imidazol (35.7 mg) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat wurden 7 h bei 130 °C erhitzt. Anschließend wurde dem noch warmen Reaktionsansatz Ethanol (20.0 mL) zugefügt. Nach



dem Erkalten gab man zu dem Reaktionsansatz ein Gemisch aus 2 M HCl/Eisessig (1:1, 250 mL) hinzu. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit $CHCl_3$ mehrmals extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man mit 2 M HCl/Eisessig (1:1, 5 · 150 mL) und extrahierte nochmals mit $CHCl_3$, bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus $CHCl_3$ /EtOH (100:1) aufgereinigt, wobei das Produkt als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande eluiert werden konnte. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig $CHCl_3$ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **24** nach dem Trocknen als orangen Feststoff.

D2.13.2 Synthese via säurekatalysierte Hydrolyse

Man versetzte eine Lösung des Acetals **23** (25.0 mg, 29.9 μmol) in THF (10.0 mL) mit wässriger HCl-Lösung (2 M, 0.10 mL) und erhitze 4 Tage unter Rückfluss. Anschließend entfernte man das Lösemittel im Vakuum, nahm den Rückstand in wenig CHCl_3 auf und wusch mit einem Gemisch aus 2 M HCl/Eisessig (1:1, 3 · 100 mL). Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum, wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Auf diese Weise wurde **24** als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: Kondensation: 1.05 g (**24**, 1.33 mmol, 79 %)
 Hydrolyse: 24.0 mg (**24**, 30.3 μmol , 100 %)

Schmelzpunkt: 334 - 339 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.80

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.8 (m), 2925.9 (m), 2855.5 (w), 2360.4 (w), 2003.7 (w), 1763.9 (m), 1701.4 (vs), 1659.7 (s), 1625.8 (w), 1604.4 (m), 1579.3 (w), 1561.1 (w), 1525.4 (w), 1495.8 (w), 1430.2 (w), 1394.5 (m), 1381.4 (m), 1324.3 (s), 1287.6 (w), 1244.0 (w), 1208.1 (m), 1170.5 (m), 1122.5 (w), 1091.9 (w), 1005.9 (w), 983.2 (w), 941.6 (w), 907.5 (w), 838.1 (s), 811.7 (s), 792.9 (m), 764.4 (s), 751.9 (m), 740.0 (w), 722.6 (w), 702.3 (w), 664.2 (m), 654.3 (w), 633.6 (w), 625.5 (w), 616.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH_3), 1.38 – 1.60 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.05 – 2.13 (m, 2H, CHCH_2), 2.34 – 2.43 (m, 2H, CHCH_2), 4.91 (s, 2H, NCH_2), 5.27 (qi, 3J = 7.2 Hz, 1H, NCH), 7.30 – 7.36 (m, 1H, H_{arom}), 7.53 – 7.62 (m, 2H, H_{arom}), 7.74 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.79 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.94 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 8.07 – 8.13 (m, 1H, H_{arom}), 8.19 (m, 2H, H_{arom}), 8.50 (m, 1H, H_{arom}), 9.18 (s, 1H, CCHCCO), 10.01 ppm (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.2, 22.7, 27.3, 29.5, 31.9, 32.6, 41.3, 54.9, 120.5, 121.0, 121.9, 122.3, 123.0, 123.2, 123.9, 124.5, 125.6, 127.7, 129.1, 130.1, 130.3, 130.8, 132.7, 135.4, 136.8, 139.7, 146.4, 167.2, 167.5, 191.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 292.9 (45680), 349.8 (30980), 365.6 (57870), 415.9 (19500), 437.4 (29850), 478.6 nm (8470).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 497.6 (1.00), 526.7 nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0110, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.28

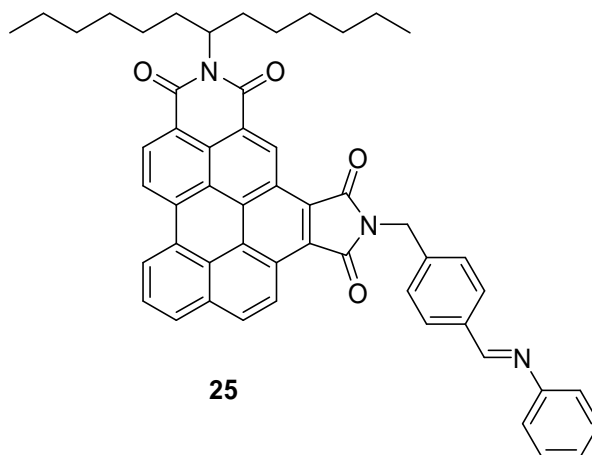
MS (EI): m/z (%) = 792 (3) [$M + H$]⁺, 791 (9) [M]⁺, 790 (15) [$M - H$]⁺, 791 (3) [$M - H - CHO$]⁺, 611 (5) [$M + H - C_{13}H_9O$]⁺, 610 (27) [$M - C_{13}H_9O$]⁺, 610 (27) [$M + H - C_{13}H_{26}$]⁺, 609 (77) [$M - C_{13}H_9O$]⁺, 609 (77) [$M - C_{13}H_{26}$]⁺, 608 (100) [$M - H - C_{13}H_{26}$]⁺, 597 (2) [$M + H - C_{14}H_{11}O$]⁺, 596 (7) [$M - C_{14}H_{11}O$]⁺, 595 (10) [$M - C_{14}H_{11}O$]⁺, 581 (11) [$M + 2H - CHO - C_{13}H_{26}$]⁺, 580 (16) [$M + H - CHO - C_{13}H_{26}$]⁺, 579 (5) [$M - CHO - C_{13}H_{26}$]⁺, 504 (3) [$M + H - C_7H_5O - C_{13}H_{26}$]⁺, 503 (4) [$M - C_7H_5O - C_{13}H_{26}$]⁺, 429 (3) [$M + 2H - C_{13}H_9O - C_{13}H_{26}$]⁺, 428 (10) [$M + H - C_{13}H_9O - C_{13}H_{26}$]⁺, 427 (18) [$M - C_{13}H_9O_2 - C_{13}H_{26}$]⁺, 415 (17) [$M + 2H - C_{13}H_{26} - C_{14}H_{11}O$]⁺, 414 (9) [$M + H - C_{13}H_{26} - C_{14}H_{11}O$]⁺, 413 (1) [$M - C_{13}H_{26} - C_{14}H_{11}O$]⁺, 372 (13), 435 (12), 344 (25), 343 (24), 305 (13), 304 (19), 303 (14), 299 (13), 195 (50), 167 (22), 166 (12), 165 (21), 70 (12), 69 (21), 56 (12), 55 (26), 43 (18), 41 (14).

HRMS (EI): ber.: C₅₃H₄₆N₂O₅ [M]⁺: 790.3407
gef.: 790.3306 Δ = 0.0101

C ₅₃ H ₄₆ N ₂ O ₅ [790.9]	ber. (%):	C: 80.48	H: 5.86	N: 3.54
	gef. (%):	C: 80.13	H: 5.81	N: 3.68

D2.14 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-phenyliminomethylbenzyl)benzo[ghi]-perylen-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (25**)**

Eine Lösung des Aldehyds **21** (25.0 mg, 35.0 μmol , 1.00 Äq.) in destilliertem Anilin (2.50 mL, 27.4 μmol) wurde mit MgSO_4 (300 mg) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Trocknungsmittel abfiltriert wurde, wusch man den Filterkuchen so lange mit CHCl_3 , bis das Filtrat farblos erschien. Anschließend entfernte man die Lösemittel durch



Destillation im Feinvakuum (CHCl_3 , 1 atm., 59 °C; Anilin: $8 \cdot 10^{-1}$ mbar, 38 °C) und nahm den Rückstand in wenig CHCl_3 auf. Durch Fällern mit MeOH wurde **25** als oranger Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 27.8 mg (**25**, 35.2 μmol , 99 %)

Schmelzpunkt: 333 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.81

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960.4 (w), 2921.1 (m), 2852.9 (w), 2360.1 (w), 1764.1 (m), 1700.7 (m), 1658.8 (m), 1626.0 (w), 1604.2 (w), 1590.1 (w), 1577.4 (w), 1519.5 (w), 1485.5 (w), 1444.1 (w), 1430.7 (w), 1393.9 (m), 1379.9 (m), 1339.8 (w), 1322.7 (m), 1286.7 (w), 1259.4 (m), 1203.2 (w), 1190.8 (w), 1170.5 (w), 1086.8 (s, br), 1015.1 (s, br), 941.7 (w), 908.2 (w), 855.4 (w), 838.0 (m), 793.1 (vs), 763.5 (s), 751.8 (m), 724.7 (w), 692.6 (m), 663.8 (w), 633.4 (w), 618.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.96 (t, 3J = 7.8 Hz, 6H, CH_3), 1.22 – 1.59 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.03 – 2.14 (m, 2H, CHCH_2), 2.29 – 2.40 (m, 2H, CHCH_2), 4.80 – 4.88 (m, 2H, NCH_2), 5.22 (quintett, 3J = 7.0 Hz, 1H, NCHCH_2), 7.21 – 7.31 (m, 3H, H_{arom}), 7.35 – 7.45 (m, 3H, H_{Anilin}), 7.60 – 7.69 (m, 1H, H_{arom}), 7.73 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7.79 – 7.93 (m, 2H, H_{arom}), 8.07 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, H_{Phenyl}), 8.22 – 8.36 (m, 2H, H_{arom}), 8.61 (s, 1H, CHNCCCH), 8.66 – 8.87 ppm (m, 2H, H_{arom}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9, 22.8, 27.3, 29.5, 29.6, 32.0, 32.5, 41.2, 54.7, 120.6, 120.9, 121.3, 122.5, 125.7, 126.0, 126.5, 127.6, 128.7, 129.1, 129.8, 130.0, 130.1, 130.2, 132.0, 136.4, 139.7, 151.9, 159.6, 166.9, 167.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 268.0 (0.82), 331.6 (0.41), 349.6 (0.61), 365.6 (1.00), 418.4 (0.35), 437.4 (0.52), 479.0 nm (0.15).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 497.2 (1.00), 526.7 nm (0.75).

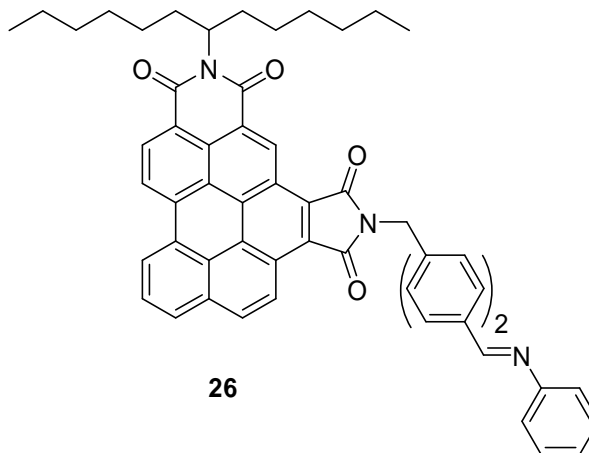
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 435$ nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0132$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.28$

MS (EI): m/z (%) = 792 (2) $[M + 3H]^+$, 791 (5) $[M + 2H]^+$, 790 (13) $[M + H]^+$, 789 (21) $[M]^+$, 610 (5) $[M + 3H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 610 (5) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 609 (24) $[M + 2H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 609 (24) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 608 (75) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 607 (100) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 595 (3) $[M - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 532 (8) $[M + 2H - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 530 (6) $[M - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 504 (4) $[M + H - \text{C}_7\text{H}_6\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 503 (2) $[M - \text{C}_7\text{H}_6\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 428 (3) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 427 (7) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 415 (4) $[M + 2H - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 414 (6) $[M + H - \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 369 (3), 345 (4), 344 (7), 343 (6), 305 (11), 304 (23), 303 (28), 299 (3), 194 (9) $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 193 (5), 180 (2) $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 116 (3), 104 (6) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 91 (20), 77 (8) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 69 (4), 55 (8), 43 (3), 41 (4).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{53}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4$ $[M]^+$: 789.3567
gef.: 789.3544 $\Delta = 0.0023$

D2.15 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-phenyliminomethylphenylbenzyl)-benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (26**)**

Zu einer Lösung des Aldehyds **24** (25.0 mg, 31.6 μmol , 1.00 Äq.) in destilliertem Anilin (2.70 mL, 29.6 μmol) wurde MgSO_4 (300 mg) gegeben und 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Trocknungsmittel abfiltriert und der Filterkuchen so lange mit CHCl_3 gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Die Lösungsmittel wurden durch Destillation im Feinvakuum (CHCl_3 :



1 atm., 59 °C; Anilin: $9 \cdot 10^{-1}$ mbar, 39 °C) entfernt, der Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dies lieferte **26** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 23.0 mg (**26**, 26.6 μmol , 85 %)

Schmelzpunkt: 347 - 352 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.78

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959.4 (w), 2924.9 (w), 2855.7 (w), 2360.1 (w), 1763.8 (m), 1702.4 (m), 1660.1 (m), 1625.4 (w), 1605.0 (m), 1589.4 (w), 1577.9 (w), 1557.5 (w), 1497.0 (w), 1484.8 (w), 1430.1 (w), 1394.5 (m), 1381.4 (m), 1340.6 (w), 1324.0 (m), 1286.7 (w), 1260.7 (m), 1173.5 (m), 1091.0 (m, br), 1018.7 (s, br), 941.7 (w), 907.8 (w), 876.9 (w), 863.2 (w), 837.9 (m), 810.6 (s), 797.0 (vs), 764.3 (s), 751.8 (m), 724.2 (w), 693.2 (w), 664.2 (w), 654.4 (w), 633.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.93 (t, 3J = 6.8 Hz, 6H, CH_3), 1.35 – 1.56 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.02 – 2.13 (m, 2H, CHCH_2), 2.31 – 2.43 (m, 2H, CHCH_2), 4.90 (s, 2H, NCH_2), 5.22 – 5.30 (m, 1H, NCHCH_2), 7.16 – 7.24 (m, 2H, H_{anilin}), 7.31 – 7.44 (m, 3H, H_{anilin}), 7.53 – 7.83 (m, 8H, H_{arom}), 7.96 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 8.08 – 8.34 (m, 3H, H_{arom}), 8.47 (s, 1H, CHNCCH), 8.49 – 8.55 (m, 1H, H_{arom}), 9.04 – 9.30 ppm (m, 2H, H_{arom}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9, 22.7, 27.3, 29.4, 29.6, 31.9, 32.5, 41.2, 54.7, 120.8, 121.0, 123.0, 124.4, 125.9, 127.3, 127.4, 127.8, 129.1, 129.2, 130.0, 130.6, 135.5, 136.4, 140.0, 143.2, 152.0, 159.5, 167.3, 167.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 296.2 (0.74), 329.0 (0.61), 349.6 (0.73), 365.6 (1.00), 418.6 (0.33), 437.4 (0.48), 478.6 nm (0.14).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 497.0 (1.00), 523.1 nm (0.76).

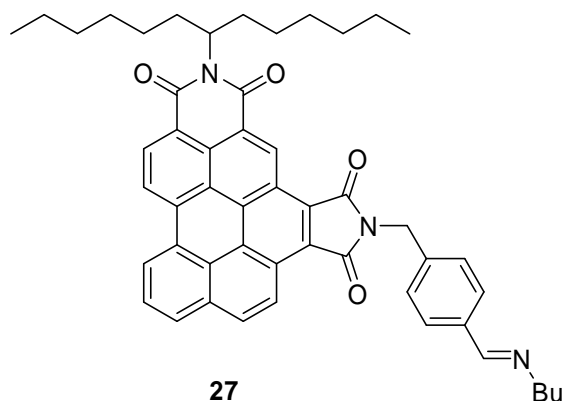
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 435$ nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0113$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.26$

MS (EI): m/z (%) = 867 (2) $[M + 2H]^+$, 866 (20) $[M + H]^+$, 865 (35) $[M]^+$, 788 (5) $[M - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 686 (8) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 685 (34) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 685 (34) $[M + 2H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 684 (94) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 683 (92) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 610 (10) $[M + H - \text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 609 (19) $[M - \text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 608 (25) $[M + 2H - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 607 (9) $[M + H - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 596 (5) $[M + H - \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}]^+$, 595 (3) $[M - \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}]^+$, 580 (4) $[M + H - \text{C}_7\text{H}_6\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 579 (3) $[M - \text{C}_7\text{H}_6\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 503 (4) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 429 (2) $[M + 2H - \text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 428 (21) $[M + H - \text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 427 (10) $[M - \text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 414 (44) $[M + H - \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 415 (32) $[M + 2H - \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 344 (23), 342 (36), 341 (37), 270 (14) $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}]^+$, 256 (6) $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 119 (28), 93 (23), 91 (19), 77 (21) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 57 (20), 55 (24), 44 (100), 41 (18).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{59}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4$ $[M]^+$: 865.3880
gef.: 865.3820 $\Delta = 0.0060$

D2.16 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-butyliminomethylbenzyl)benzo[ghi]-perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**27**)

Zu einer mit Eisessig (4 Tropfen) auf *pH* 5 angesäuerten Lösung des Aldehyds **21** (30.0 mg, 42.0 μmol , 1.00 Äq.) in CHCl_3 (3.00 mL) wurde *n*-Butylamin (42.0 μL , 420 μmol , 10.0 Äq.) und MgSO_4 (400 mg) gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 4.5 h unter Argon unter Rückfluss erhitzt. Anschließend filtrierte man das Trockenmittel ab und wusch den Filterkuchen so lange mit



CHCl_3 , bis das Filtrat farblos erschien. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dadurch erhielt man **27** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 31.7 mg (**27**, 41.1 μmol , 98 %)

Schmelzpunkt: 316 - 317 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.75

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959.9 (w), 2925.6 (m), 2855.5 (w), 2360.3 (w), 1764.3 (m), 1702.2 (m), 1659.7 (m), 1625.5 (w), 1604.5 (m), 1577.9 (w), 1515.2 (w), 1430.5 (w), 1394.8 (m), 1380.9 (w), 1343.6 (w), 1323.6 (m), 1287.3 (w), 1260.1 (m), 1204.5 (w), 1171.3 (w), 1090.3 (m, br), 1017.6 (s, br), 942.0 (w), 904.6 (w), 862.1 (w), 838.1 (m), 810.0 (s), 795.7 (vs), 764.0 (m), 751.6 (m), 723.9 (w), 702.8 (w), 664.1 (m), 654.3 (w), 625.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 – 1.01 (m, 9H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 1.21 – 1.61 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.63 – 1.83 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 2.03 – 2.16 (m, 2H, CHCH_2), 2.29 – 2.41 (m, 2H, CHCH_2), 3.62 (t, 3J = 8.4 Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 4.80 (s, 2H, OCNCH_2), 5.17 – 5.24 (m, 1H, OCNCH), 6.93 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H, H_{arom}), 7.22 – 7.28 (m, 1H, H_{arom}), 7.37 (t, 3J = 7.6 Hz, 1H, H_{arom}), 7.61 – 7.72 (m, 3H, H_{arom}), 7.82 – 7.91 (m, 4H, H_{arom}), 8.25 – 8.31 (m, 1H, H_{arom}), 8.38 (s, 1H, CH_2NCH), 8.72 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 13.6, 13.9, 20.5, 22.8, 27.3, 29.5, 32.0, 32.5, 33.0, 41.2, 54.7, 61.3, 119.9, 120.2, 120.6, 121.3, 121.6, 122.6, 123.1, 123.9, 124.7, 126.5, 127.6, 128.3, 128.7, 129.6, 130.1, 130.2, 132.1, 136.6, 139.0, 142.8, 159.8, 166.9, 167.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 334.2 (0.38), 350.4 (0.64), 366.0 (1.00), 419.0 (0.38), 437.4 (0.55), 479.2 nm (0.17).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 497.6 (1.00), 524.0 nm (0.79).

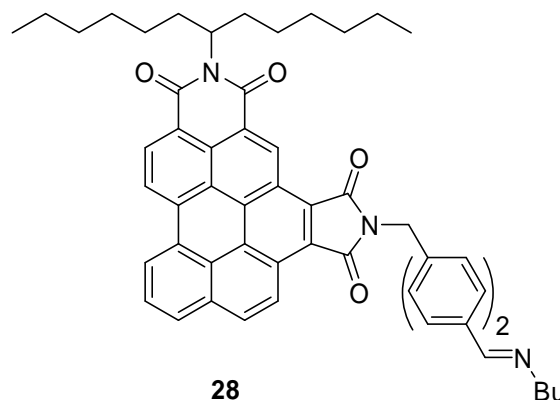
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0118, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.27

MS (EI): m/z (%) = 771 (18) $[M + 2\text{H}]^+$, 770 (48) $[M + \text{H}]^+$, 769 (85) $[M]^+$, 728 (5) $[M + 2\text{H} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, 727 (8) $[M + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, 726 (11) $[M - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, 687 (4) $[M + 2\text{H} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 686 (11) $[M + \text{H} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 685 (13) $[M - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 609 (3) $[M - \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}]^+$, 596 (2) $[M + \text{H} - \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}]^+$, 595 (8) $[M - \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}]^+$, 589 (33) $[M + 2\text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 588 (75) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 587 (53) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 546 (2) $[M + 2\text{H} - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 545 (10) $[M + \text{H} - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 544 (23) $[M - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 532 (59), 531 (31), 505 (35) $[M + 2\text{H} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 504 (41) $[M + \text{H} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 503 (14) $[M - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 429 (13) $[M + 2\text{H} - \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 428 (40) $[M + \text{H} - \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 427 (97) $[M - \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 415 (39) $[M + 2\text{H} - \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 414 (27) $[M + \text{H} - \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 413 (4) $[M - \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 344 (32), 343 (34), 273 (30), 272 (32), 131 (53), 130 (87), 118 (100), 91 (46), 84 (39) $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}]^+$.

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4$ $[M]^+$:	769.3880	
gef.:	769.3868	Δ = 0.0012

D2.17 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-butyliminomethylphenylbenzyl)benzo-[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (28**)**

Unter Argon wurde eine mit Eisessig (12 Tropfen) auf *pH* 5 angesäuerte Lösung des Aldehyds **24** (100 mg, 126 μmol , 1.00 Äq.) in CHCl_3 (9.00 mL) mit *n*-Butylamin (125 μL , 1.26 mmol, 10.0 Äq.) und MgSO_4 (1.00 g) versetzt und das Reaktionsgemisch 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Trockenmittel abfiltriert und der Filterkuchen



mehrmals mit CHCl_3 gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Nachdem das Lösemittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Daraus gewann man **28** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 102 mg (**28**, 120 μmol , 96 %)

Schmelzpunkt: 344 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.82

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925.3 (m), 2853.1 (m), 2364.8 (w), 1927.3 (w), 1763.6 (m), 1700.9 (vs), 1658.9 (s), 1604.0 (m), 1577.6 (w), 1495.9 (w), 1430.4 (w), 1394.0 (s), 1379.7 (s), 1323.1 (s), 1285.7 (w), 1261.5 (w), 1243.3 (w), 1206.0 (w), 1170.1 (w), 1090.2 (m), 1005.8 (m), 941.2 (w), 905.7 (w), 837.7 (s), 811.2 (vs), 764.0 (s), 751.5 (m), 723.8 (w), 671.6 (w), 663.9 (m), 654.0 (w), 632.1 (w), 625.6 (w), 616.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 – 1.03 (m, 9H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 1.30 – 1.59 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 2.06 – 2.17 (m, 2H, CHCH_2), 2.29 – 2.41 (m, 2H, CHCH_2), 3.57 (t, 3J = 7.3 Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 4.76 (s, 2H, OCNCH_2), 5.17 – 5.24 (m, 1H, OCNCH), 6.98 (d, 3J = 9.5 Hz, 1H, H_{arom}), 7.22 – 7.30 (m, 1H, H_{arom}), 7.38 (t, 3J = 7.5 Hz, 1H, H_{arom}), 7.65 – 7.91 (m, 11H, H_{arom}), 8.22 (br, 1H, H_{arom}), 8.27 (s, 1H, CH_2NCH), 8.71 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.6, 13.9, 20.4, 22.7, 27.3, 29.5, 32.0, 32.5, 33.0, 41.1, 54.7, 61.3, 119.8, 120.2, 120.6, 121.3, 121.6, 122.6, 123.2, 123.8, 123.9, 124.7, 125.0, 126.6, 127.1, 127.3, 127.6, 128.4, 128.7, 130.0, 130.1, 130.2, 135.8, 136.1, 140.3, 142.2, 159.8, 166.9, 167.1$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 281.4 (0.94), 349.4 (0.58), 365.8 (1.00), 419.0 (0.36), 437.2 (0.54), 478.8 nm (0.16).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 496.7 (1.00), 526.3 nm (0.75).

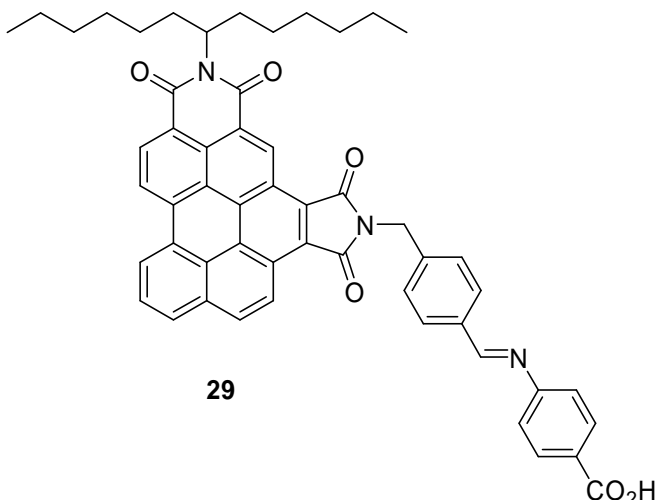
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 435$ nm, $E_{435\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0115$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.26$

MS (EI): m/z (%) = 847 (16) $[M + 2H]^+$, 846 (55) $[M + H]^+$, 845 (81) $[M]^+$, 763 (6) $[M + 2H - C_5H_{10}N]^+$, 762 (13) $[M + H - C_5H_{10}N]^+$, 761 (16) $[M - C_5H_{10}N]^+$, 686 (4) $[M + H - C_{11}H_{14}N]^+$, 685 (16) $[M - C_{11}H_{14}N]^+$, 665 (39) $[M + 2H - C_3H_7]^+$, 664 (84) $[M + H - C_3H_7]^+$, 663 (44) $[M - C_3H_7]^+$, 634 (38), 622 (28) $[M + 2H - C_3H_7 - C_{13}H_{26}]^+$, 621 (74) $[M + H - C_3H_7 - C_{13}H_{26}]^+$, 620 (73) $[M - C_3H_7 - C_{13}H_{26}]^+$, 611 (2) $[M + 2H - C_{17}H_{18}N]^+$, 610 (6) $[M + H - C_{17}H_{18}N]^+$, 609 (16) $[M - C_{17}H_{18}N]^+$, 608 (39) $[M - H - C_{17}H_{18}N]^+$, 597 (20) $[M + 2H - C_{18}H_{20}N]^+$, 596 (23) $[M + H - C_{18}H_{20}N]^+$, 595 (26) $[M - C_{18}H_{20}N]^+$, 581 (50) $[M + 2H - C_5H_{10}N - C_{13}H_{26}]^+$, 580 (74) $[M + H - C_5H_{10}N - C_{13}H_{26}]^+$, 579 (5) $[M - C_5H_{10}N - C_{13}H_{26}]^+$, 505 (3) $[M + 2H - C_{11}H_{14}N - C_{13}H_{26}]^+$, 504 (4) $[M + H - C_{11}H_{14}N - C_{13}H_{26}]^+$, 503 (3) $[M - C_{11}H_{14}N - C_{13}H_{26}]^+$, 429 (7) $[M + 2H - C_{17}H_{18}N - C_{13}H_{26}]^+$, 428 (21) $[M + H - C_{17}H_{18}N - C_{13}H_{26}]^+$, 427 (48) $[M - C_{17}H_{18}N - C_{13}H_{26}]^+$, 415 (6) $[M + 2H - C_{18}H_{20}N - C_{13}H_{26}]^+$, 414 (21) $[M + H - C_{18}H_{20}N - C_{13}H_{26}]^+$, 413 (13) $[M - C_{18}H_{20}N - C_{13}H_{26}]^+$, 311 (32), 310 (71), 297 (55), 296 (35), 206 (100), 194 (45), 167 (59), 118 (55), 84 (69), 55 (44), 44 (34), 41 (33).

HRMS (EI): ber.: $C_{57}H_{55}N_3O_4$ $[M]^+$: 845.4193
gef.: 845.4169 $\Delta = 0.0024$

D2.18 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-[4-(4'-carboxyphenyl)iminomethylbenzyl]benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**29**)

Ein mit Eisessig (4 Tropfen) auf *pH* 5 angesäuertes Lösemittelgemisch aus Dichlormethan/EtOH (5:2, 3 mL) wurde mit dem Aldehyd **21** (25.0 mg, 35.0 μ mol, 1.00 Äq.), *p*-Aminobenzoesäure (15.0 mg, 109 μ mol, 3.10 Äq.) und MgSO_4 (300 mg) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2.5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei



Raumtemperatur weitere 12 h gerührt. Im Anschluss wurde das Trockenmittel abfiltriert und der Filterkuchen mit dem bereits erwähnten Lösemittelgemisch gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Das Lösemittelgemisch wurde im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan/EtOH (5:2) aufgenommen und so weit eingengt, bis ein Niederschlag sichtbar wurde, welcher mit MeOH vollständig gefällt wurde. Dies lieferte **29** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 28.5 mg (**29**, 34.2 μ mol, 98 %)

Schmelzpunkt: 340 - 342 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.80

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3258.1 (w), 2956.0 (w), 2924.7 (m), 2855.7 (w), 2363.0 (w), 2337.8 (w), 1927.6 (w), 1764.0 (m), 1702.0 (s), 1684.4 (m), 1660.1 (s), 1628.2 (w), 1596.0 (s), 1572.0 (w), 1421.3 (m), 1394.2 (m), 1380.9 (m), 1323.7 (s), 1285.1 (m), 1261.1 (m), 1244.7 (w), 1203.6 (w), 1166.2 (m), 1089.3 (m, br), 1017.6 (m, br), 981.8 (w), 941.4 (w), 889.1 (w), 858.3 (w), 838.2 (s), 811.6 (vs), 794.6 (s), 778.3 (m), 764.0 (s), 752.2 (m), 727.7 (w), 700.1 (w), 663.9 (w), 654.0 (m), 621.9 (m), 612.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 : CD_3OD = 10:1): δ = 0.79 – 0.90 (m, 6H, CH_3), 1.19 – 1.36 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.98 – 2.08 (m, 2H, CHCH_2), 2.38 (br, 2H, CHCH_2), 5.06 – 5.12 (m, 2H, NCH_2), 5.26 – 5.31 (m, 1H, NCHCH_2), 7.22 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, H_{arom}), 7.51 – 7.56

(m, 1H, H_{arom}), 7.61 – 7.67 (m, 1H, H_{arom}), 7.70 – 7.75 (m, 1H, H_{arom}), 7.81 (t, ³J = 8.4 Hz, 1H, H_{arom}), 7.85 – 8.09 (m, 5H, H_{arom}), 8.52 (s, 1H, NCHCCH), 8.58 – 8.83 (m, 4H, H_{arom}), 9.53 – 9.69 (m, 3H, H_{arom}), 10.02 ppm (s, 1H, CHO)*.

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂: CD₃OD = 10:1): δ = 13.7, 22.6, 27.1, 29.3, 29.6, 31.8, 32.7, 41.5, 54.9, 119.7, 120.2, 120.9, 124.9, 125.2, 126.8, 129.4, 129.9, 131.4, 131.7, 135.6, 136.0, 143.1, 159.3, 162.5, 163.0, 163.7, 164.5, 166.9, 167.6, 191.7* ppm.

* Signal kann dem Edukt zugeordnet werden

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 268.4 (0.76), 333.8 (0.36), 349.4 (0.57), 365.8 (1.00), 419.2 (0.38), 437.6 (0.56), 480.0 nm (0.18).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 497.6 (1.00), 526.0 nm (0.78).

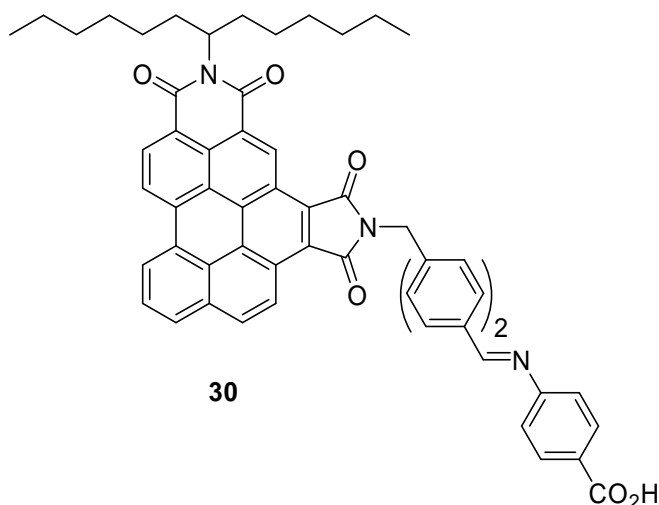
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm, E_{435nm} / 1cm = 0.0087, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.26

MS (EI): m/z (%) = 835 (1) [M + 2H]⁺, 834 (4) [M + H]⁺, 833 (7) [M]⁺, 788 (6) [M - CO₂H]⁺, 714 (23) [M + 2H - C₇H₅O₂]⁺, 713 (2) [M + H - C₇H₅O₂]⁺, 685 (3) [M - C₈H₆O₂N]⁺, 653 (4) [M + 2H - C₁₃H₂₆]⁺, 652 (20) [M + H - C₁₃H₂₆]⁺, 651 (37) [M - C₁₃H₂₆]⁺, 635 (24), 634 (50), 609 (10) [M - C₁₄H₁₀O₂N]⁺, 608 (29) [M + 2H - CO₂H - C₁₃H₂₆]⁺, 607 (41) [M + H - CO₂H - C₁₃H₂₆]⁺, 606 (23) [M - CO₂H - C₁₃H₂₆]⁺, 605 (32) [M - H - CO₂H - C₁₃H₂₆]⁺, 595 (3) [M - C₁₅H₁₂O₂N]⁺, 534 (25) [M + 4H - C₇H₅O₂ - C₁₃H₂₆]⁺, 533 (2) [M + 3H - C₇H₅O₂ - C₁₃H₂₆]⁺, 532 (100) [M + 2H - C₇H₅O₂ - C₁₃H₂₆]⁺, 504 (26) [M + H - C₈H₆O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 503 (16) [M - C₈H₆O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 428 (16) [M + H - C₁₄H₁₀O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 427 (22) [M - C₁₄H₁₀O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 415 (21) [M + 2H - C₁₅H₁₂O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 414 (23) [M + H - C₁₅H₁₂O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 413 (2) [M - C₁₅H₁₂O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 345 (17), 344 (32), 343 (30), 326 (23), 325 (17), 299 (18), 207 (19), 182 (18) [C₁₃H₂₆]⁺, 97 (22), 91 (36), 84 (17), 83 (30), 70 (29), 69 (53), 57 (22), 56 (34), 55 (56), 43 (25), 42 (29), 40 (37).

HRMS (EI): ber.: C₅₄H₄₇N₃O₆ [M]⁺: 833.3465
gef.: 833.3474 Δ = 0.0009

D2.19 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-[4-(4'-carboxyphenyl)iminomethyl-phenylbenzyl]benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**30**)

Zu einem mit Eisessig (4 Tropfen) auf *pH* 5 angesäuerten Lösemittelgemisch aus Dichlormethan/EtOH (5:2, 4.00 mL) wurden das Aldehyd **24** (25.0 mg, 31.6 μ mol, 1.00 Äq.), *p*-Aminobenzoesäure (13.5 mg, 98.5 μ mol, 3.10 Äq.) und MgSO₄ (400 mg) gegeben und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt, das Trockenmittel



abfiltriert und der Filterkuchen mit Dichlormethan/EtOH (5:2) gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Nach dem Entfernen der Lösemittel im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in dem bereits erwähnten Lösemittelgemisch aufgenommen und so weit eingengt, bis ein Niederschlag sichtbar wurde, welchen man mit MeOH vollständig fällte. Man erhielt so **30** als orangenen Feststoff.

Ausbeute: 24.0 mg (**30**, 26.4 μ mol, 83 %)

Schmelzpunkt: 330 - 333 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 10:1): 0.80

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3199.5 (w), 2960.1 (m), 2921.6 (m), 2868.9 (w), 2360.6 (w), 1764.1 (w), 1710.1 (w), 1685.6 (w), 1661.0 (w), 1627.6 (w), 1593.2 (w), 1576.9 (w), 1524.9 (w), 1496.6 (w), 1458.8 (w), 1420.9 (w), 1395.4 (w), 1378.7 (w), 1325.4 (w), 1285.0 (w), 1259.3 (m), 1198.6 (w), 1166.0 (w), 1086.9 (m, br), 1014.3 (s, br), 941.8 (w), 862.8 (w), 837.7 (w), 793.0 (vs), 764.4 (m), 725.9 (w), 696.9 (w), 663.9 (w), 622.0 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/MeOD 30:1): δ = 0.97 – 1.03 (m, 6H, CH₃), 1.23 – 1.27 (m, 16H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.97 – 2.05 (m, 2H, CHCH₂), 2.15 – 2.20 (m, 2H, CHCH₂), 5.06 – 5.11 (m, 2H, NCH₂), 5.16 – 5.18 (m, 1H, NCHCH₂), 7.19 – 7.24 (m, 2H, H_{arom}), 7.40 – 7.43 (m, 4H, H_{arom}), 7.72 – 7.80 (m, 4H, H_{arom}), 7.90 – 7.93 (m, 1H, H_{arom}), 7.94 – 8.01 (m, 1H,

H_{arom}), 8.02 – 8.11 (m, 2H, H_{arom}), 8.15 – 8.19 (m, 1H, H_{arom}), 8.47 (s, 1H, CHNCCH), 8.80 – 9.01 (m, 4H, H_{arom}), 9.79 – 9.85 (m, 1H, CCHCCO), 9.97 ppm (s, 1H, CHO)*.

* Signal kann dem Edukt zugeordnet werden

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 435 nm, E_{435nm} / 1cm = 0.0105, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.23

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 269.0 (0.68), 295.0 (0.70), 334.8 (0.71), 349.4 (0.84), 365.6 (1.00), 413.6 (0.37), 437.0 (0.43), 476.6 nm (0.20).

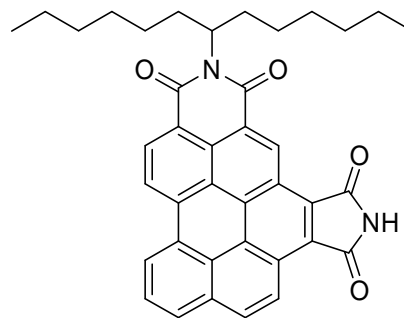
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 498.2 (1.00), 526.0 nm (0.78).

MS (EI): m/z (%) = 909 (3) [M]⁺, 727 (11) [M - C₁₃H₂₆]⁺, 685 (2) [M - C₁₄H₁₀O₂N]⁺, 682 (2) [M - CO₂H - C₁₃H₂₆]⁺, 610 (25) [M + H - C₂₀H₁₄O₂N]⁺, 609 (68) [M - C₂₀H₁₄O₂N]⁺, 608 (87) [M + 2H - C₇H₅O₂ - C₁₃H₂₆]⁺, 595 (6) [M - C₂₁H₁₆O₂N]⁺, 579 (6) [M - C₈H₆O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 509 (29), 508 (37), 503 (3) [M - C₁₄H₁₀O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 427 (16) [M - C₂₀H₁₄O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 413 (17) [M - C₂₁H₁₆O₂N - C₁₃H₂₆]⁺, 374 (19), 346 (26), 344 (18), 343 (23), 195 (47), 167 (17), 165 (20), 141 (18), 127 (27), 125 (32), 113 (27), 111 (37), 109 (24), 99 (27), 97 (39), 95 (24), 91 (28), 85 (44), 84 (20), 83 (49), 82 (30), 81 (21), 71 (61), 70 (20), 69 (74), 67 (20), 57 (68), 56 (18), 55 (56), 44 (100), 43 (40), 41 (45).

HRMS (EI): ber.: C₆₀H₅₁N₃O₆ [M]⁺: 909.3778
gef.: 909.3799 Δ = 0.0021

D2.20 *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4:6,7-dicarboximid (**31**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 50.0 mg 83.6 μmol , 1.00 Äq.), fein pulverisierte Amidosulfonsäure (325 mg, 3.35 mmol, 40.0 Äq.) und Imidazol (3.5 g) wurden unter Argonatmosphäre zusammengegeben und 4 h auf 160 °C erhitzt. Im Anschluss wurde die noch warme Schmelze mit EtOH (5.00 mL) suspendiert. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde in CHCl_3 (50 mL) aufgenommen, zweimal mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 150 mL) und einmal mit H_2O (150 mL) gewaschen. Das Lösemittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μm) gereinigt. Zunächst wurde ein Laufmittelgemisch CHCl_3 /Aceton (5:1) verwendet. Das noch leicht verunreinigte Produkt wurde ein weiteres Mal säulenchromatographisch mit CHCl_3 aufgereinigt, wobei sich ein Vorlauf abtrennen ließ. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Aceton (10:1) als intensiv gelb-grün fluoreszierende Bande. Die Lösemittel wurden entfernt, das Produkt in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **31** als orangen Feststoff.

**31**

Ausbeute: 25.0 mg (**31**, 41.9 μmol , 50 %).

R_f (Kieselgel, CHCl_3 /Aceton 15:1): 0.31

Schmelzpunkt: > 250 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3210.0 (m, br), 3068.2 (w), 2953.7 (m), 2923.9 (s), 2855.2 (s), 1935.9 (w), 1875.1 (w), 1768.4 (m), 1726.3 (s), 1726.3 (s), 1701.7 (s), 1647.7 (vs), 1626.0 (m), 1604.1 (s), 1583. (m), 1525.2 (w), 1456.2 (w), 1444.6 (w), 1991.5 (w), 1391.5 (w), 1376.4 (w), 1353.5 (m), 1324.6 (m), 1312.9 (s), 1294.8 (m), 1240.6 (m), 1206.1 (w), 1172.5 (w), 1120.1 (w), 1083.1 (w), 1042.2 (w), 990.1 (w), 940.9 (w), 838.2 (m), 812.0 (m), 795.7 (w), 763.9 (m), 748.4 (w), 723.9 (w), 646.7 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.24 – 1.29 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.94 – 2.02 (m, 2H, NCHCH_2), 2.32 – 2.41 (m, 2H, NCHCH_2), 5.28 –

5.34 (m, 1H, NCH), 8.23 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, CHCHCH), 8.33 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, H_{arom}), 8.41 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, H_{arom}), 9.00 – 9.08 (m, 1H, H_{arom}), 9.16 (d, $^3J = 2.6$ Hz, 1H, H_{arom}), 9.17 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 1H, H_{arom}), 9.21 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, H_{arom}), 10.20 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.0, 22.6, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 122.1, 122.7, 124.2, 128.6, 129.8, 132.1$ ppm.*

* Aufgrund schlechter Löslichkeit keine weiteren Signale sichtbar.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 295.0 (9180), 347.8 (24729), 363.2 (43376), 437.4 (22893), 475.8 nm (7287).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 496.4 (1.00), 524.6 nm (0.76).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 348$ nm, $E_{348 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0311$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.38$

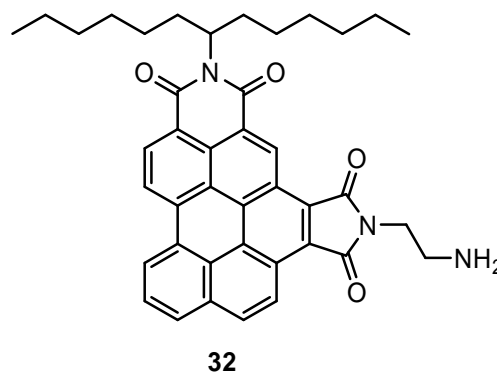
MS (EI): m/z (%) = 598 (8) [$M + H$]⁺, 597 (18) [M]⁺, 416 (18) [$M + H - C_{13}H_{26}$]⁺, 415 (70) [$M - C_{13}H_{26}$]⁺, 414 (100) [$M - H - C_{13}H_{26}$]⁺, 397 (12), 343 (14), 299 (10).

HRMS (EI): ber.: C₃₉H₃₆N₂O₄ [M]⁺: 596.2675
gef.: 596.2653 $\Delta = 0.0022$

C ₃₉ H ₃₆ N ₂ O ₄ [596.7]	ber. (%):	C: 78.50	H: 6.08	N: 4.69
	gef. (%):	C: 78.13	H: 6.09	N: 4.45

D2.21 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(2-aminoethyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**32**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 200 mg, 335 μ mol, 1.00 Äq.) wurde mit Etylendiamin (201 mg, 220 μ L, 3.35 mmol, 10.0 Äq.) und mit Imidazol (5.07 g) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Lichtausschluss auf 130 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das Produkt aus der noch warmen Schmelze mit EtOH (20.0 mL) ausgefällt.



Den entstandenen Niederschlag ließ man über Nacht altern, trennte ihn von der überstehenden Lösung durch Filtration ab und wusch noch mehrfach mit EtOH. Nach dem Trocknen erhielt man **32** als gelben Feststoff.

Ausbeute: 182 mg (**32**, 284 μ mol, 85 %)

R_f (Kieselgel 10:1 $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$): 0.01

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3369.5 (w), 3321.9 (w), 3078.5 (w), 2950.9 (m), 2925.0 (m), 2856.1 (m), 1760.4 (m), 1703.4 (vs), 1655.0 (s), 1623.9 (m), 1603.4 (m), 1579.1 (w), 1437.8 (w), 1397.5 (m), 1381.6 (m), 1353.8 (w), 1324.2 (m), 1287.7 (w), 1245.9 (w), 1099.0 (w), 938.8 (w), 874.8 (w), 838.1 (m), 812.2 (m), 766.4 (m), 752.1 (m), 724.8 (w), 665.0 (w), 654.1 (w), 628.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.30 – 1.38 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.41 – 1.51 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.01 – 2.10 (m, 2H, NCHCH_2), 2.34 – 2.44 (m, 2H, NCHCH_2), 3.22 (t, 3J = 6.2 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.95 (t, 3J = 6.3 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 5.27 – 5.30 (m, 1H, NCH), 7.81 (d, 3J = 7.2 Hz, 1H, H_{arom}), 7.91 (t, 3J = 6.8 Hz, 1H, CHCHCH), 8.03 (d, 3J = 6.5 Hz, 1H, H_{arom}), 8.52 – 8.63 (m, 3H, H_{arom}), 8.70 – 7.79 (m, 1H, H_{arom}), 9.59 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 27.2, 29.4, 31.9, 32.5, 41.1, 41.3, 54.9, 121.1, 121.3, 121.4, 122.3, 123.1, 123.2, 124.0, 124.7, 125.2, 125.3, 126.4, 127.7, 127.9, 129.4, 131.2, 131.34, 131.4, 168.3, 168.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 266.8 (16800), 349.8 (20560), 366.3 (34170), 416.0 (17700) 437.6 (26020), 478.4 nm (7650).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 496.7 (1.00), 521.9 nm (0.78).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 348$ nm, $E_{348 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0290$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.22$

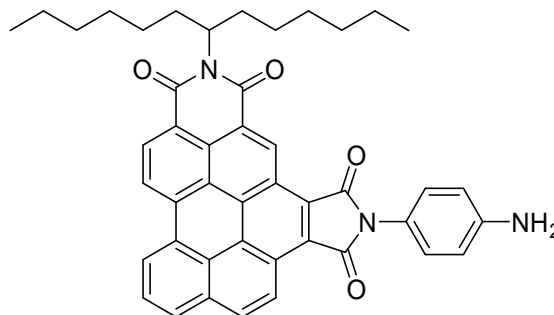
MS (EI): m/z (%) = 641 (6) $[M + \text{H}]^+$, 640 (10) $[M]^+$, 623 (14) $[M - \text{NH}_3]^+$, 622 (28), 611 (18) $[M - \text{CH}_2\text{NH}_2]^+$, 441 (26) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{NH}_3]^+$, 440 (70) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{NH}_3]^+$, 439 (100) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{NH}_3]^+$.

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_4$ $[M + \text{H}]^+$: 640.3175
gef.: 640.3166 $\Delta = 0.0009$

$\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4$ [639.8]	ber. (%):	C: 76.97	H: 6.46	N: 6.57
	gef. (%):	C: 76.74	H: 6.46	N: 6.22

D2.22 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-aminophenyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**33**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 200 mg, 335 μmol , 1.00 Äq.) und 271 mg *p*-Phenylendiamin (2.51 mmol, 7.50 Äq.) wurden in Chinolin (1.70 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 5 h in der Mikrowellenapparatur (200 W, 210 °C, 2.00 bar) erhitzt. Die abgekühlte

**33**

Reaktionsmischung wurde langsam auf eine wässrige HCl-Lösung (2 M, 200 mL) gegossen. Den entstandenen Niederschlag ließ man über Nacht alteren und filtrierte ihn anschließend von der überstehenden Lösung ab. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (50:1) gereinigt. Das Produkt eluierte als gelbe, nichtfluoreszierende Bande. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, wurde der Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **33** als orange-braunen Feststoff.

Ausbeute: 119 mg (**33**, 173 μmol , 52 %)

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.15

Schmelzpunkt: > 250 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3454.2 (w), 3376.1 (m), 3078.8 (w), 2951.5 (m), 2923.8 (s), 2854.6 (s), 1944.2 (w), 1764.8 (m), 1702.3 (vs), 1656.8 (vs), 1624.6 (s), 1603.8 (s), 1581, (m), 1515.5 (vs), 1455.2 (m), 144.6 (m), 1391.2 (s), 1376.3 (s), 1355.3 (m), 1322.7 (s), 1289.2 (s), 1244.3 (m), 1223.4 (w), 1203 (w), 1182.2 (w), 1158.0 (m), 1112 (m), 971.9 (w), 941.7 (w), 885.4 (w), 837.2 (m), 840.4 (m), 764.0 (m), 750.1 (m), 663.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.91 (m, 6H, CH_3), 1.23 – 1.32 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.33 – 1.48 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.95 – 2.04 (m, 2H, NCHCH_2), 2.23 – 2.36 (m, 2H, NCHCH_2), 3.78 – 4.18 (m, 2H, NH_2), 5.16 – 5.24 (m, 1H, NCH), 6.90 – 7.04(m, 2H, H_{Phenyl}), 7.40 – 7.49 (m, 2H, H_{Phenyl}), 7.65 – 7.74 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$),

7.76 – 7.84 (m, 1H, H_{Perylen}), 7.88 – 7.97 (m, 1H, H_{Perylen}), 8.26 – 8.40 (m, 2H, H_{Perylen}), 8.46 – 8.61 (m, 2H, H_{Perylen}), 9.30 ppm (s, 1H, CCH₂CCO).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 27.12, 29.3, 29.7, 31.8, 115.9, 121.8, 123.3, 123.9, 127.5, 127.7, 128.1, 129.2, 131.8 ppm.*

*Aufgrund schlechter Löslichkeit keine weiteren Signale sichtbar.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 259.4 nm (32640), 349.6 (24720), 365.6 (32880), 417.5 (22650), 439.1 (27570), 478.4 nm (6960).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 500.7 (1.00), 524.3 nm (0.80).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 346 nm, $E_{346 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0241, Referenz S-13 mit Φ = 1.00) Φ < 0.01

MS (EI): m/z (%) = 689 (24) [$M + H$]⁺, 688 (42) [M]⁺, 671 (6) [$M - NH_3$]⁺, 507 (22) [$M + H - C_{13}H_{26}$]⁺, 506 (70) [$M - C_{13}H_{26}$]⁺, 505 (100) [$M - H - C_{13}H_{26}$]⁺, 460 (12), 343 (10).

HRMS (EI): ber.: C ₄₅ H ₄₁ N ₃ O ₄ [M] ⁺ :	687.3097	
gef.:	687.3085	Δ = 0.0012

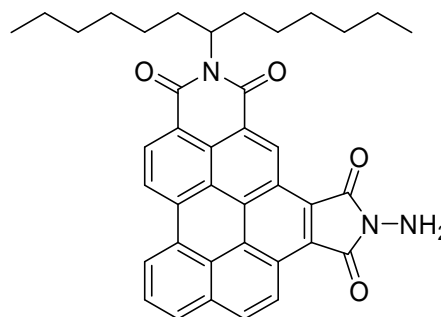
C ₄₅ H ₄₁ N ₃ O ₄ [687.8]	ber. (%):	C: 78.58	H: 6.01	N: 6.11
	gef. (%):	C: 78.27	H: 5.99	N: 5.92

D2.23 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(amino)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**34**)

Zu *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 50.0 mg 83.6 μmol , 1.00 Äq.) und Imidazol (3.24 g) wurde unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss Hydrazin-Monohydrat (6.27 mg, 125.4 μmol , 1.50 Äq.) gegeben.

Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre auf 105 °C erhitzt. Anschließend

wurde der noch warmen Schmelze Ethanol (10.0 mL) zugefügt, die Suspension in CHCl_3 (50.0 ml) aufgenommen und mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) gewaschen. Das Lösemittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl_3 gereinigt. Das Produkt eluierte als gelbe, nicht fluoreszierende Bande. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **34** als gelben Feststoff.



34

Ausbeute: 26.3 mg (**34**, 42.5 μmol , 51 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.17

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3329.2 (w), 3250.8 (w), 3078.4 (w), 2923.1 (s), 2854.7 (s), 1936.7 (w), 1771.3 (m), 1701.3 (vs), 1654.4 (vs), 1624.6 (m), 1603.7 (s), 1578.2 (m), 1518.1 (w), 1455.7 (w), 1444.6 (w), 1401.8 (s), 1376.0 (m), 1354.8 (m), 1323.1 (s), 1286.4 (s), 1243.6 (m), 1170.0 (w), 1101.3 (w), 967.4 (w), 918.4 (w), 836.8 (m), 811.2 (m), 763.8 (m), 751.9 (m), 736.7 (w), 663.5 (w), 653.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.28 – 1.35 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.40 – 1.54 (m, 8H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.01 – 2.10 (m, 2H, NCHCH_2), 2.33 – 2.43 (m, 2H, NCHCH_2), 4.35 (s, 2H, NH_2), 5.25 – 5.33 (m, 1H, NCH), 7.96 – 7.99 (m, 1H, H_{arom}), 8.00 (d, 3J = 7.6 Hz, 1H, H_{arom}), 8.11 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, H_{arom}), 8.72 – 8.76 (m, 2H, H_{arom}), 8.79 – 8.91 (m, 2H, H_{arom}), 9.74 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 27.2, 29.4, 31.9, 32.5, 55.1, 121.8, 122.4, 122.6, 123.7, 125.3, 126.9, 128.1, 129.6, 131.4, 131.8, 166.6, 167.1$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 267.6 \text{ nm (8080)}, 349.6 \text{ (13530)}, 367.8 \text{ (30560)}, 415.3 \text{ (17150)}, 437.6 \text{ (25650)}, 481.4 \text{ nm (6520)}$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 502.2 \text{ (1.00)}, 531.9 \text{ nm (0.78)}$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $E_{350 \text{ nm}} / 1 \text{ cm} = 0.0276$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.01$

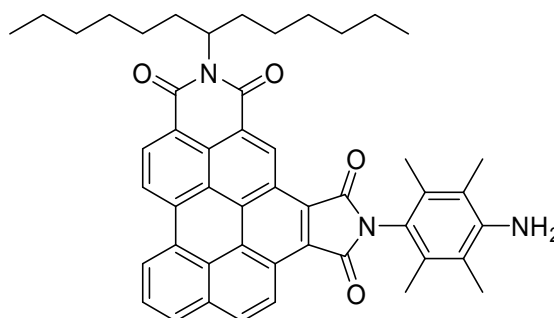
MS (EI): m/z (%) = 613 (9) $[M + \text{H}]^+$, 612 (17) $[M]^+$, 597 (10) $[M + 2\text{H} - \text{NH}_3]^+$, 431 (16) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]$, 430 (56) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]$, 429 (100) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 414 (66) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{NH}]^+$, 369 (6) 344 (14), 343 (22), 299 (10).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_4 [M]^+$:	611.2784	
gef.:	611.2778	$\Delta = 0.0006$

$\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_4$ [611.7]	ber. (%):	C: 76.57	H: 6.10	N: 6.87
	gef. (%):	C: 77.80	H: 5.86	N: 6.79

D2.24 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (35)

Unter einer Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss wurden *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 100 mg, 167 μmol , 1.00 Äq.), 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin (41.2 mg, 251 μmol , 1.50 Äq.), Imidazol (3.00 g) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat 2 h bei 105 °C erhitzt. Anschließend wurde dem noch



35

warmen Reaktionsansatz Ethanol (10.0 mL) zugefügt. Nach dem Erkalten gab man zu dem Reaktionsansatz wässriger HCl (2 M, 250 mL) hinzu. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl_3 mehrmals extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man mit 2 M HCl ($3 \cdot 150 \text{ mL}$) und extrahierte nochmals mit CHCl_3 , bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt unter Lichtausschluss säulenchromatographisch über Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und EtOH (100:1) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **35** nach dem Trocknen als orangen Feststoff.

Ausbeute: 86.0 mg (**35**, 115 μmol , 69 %)

Schmelzpunkt: 295 - 299 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1): 0.35

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3491.4 (w), 3399.9 (m), 2951.7 (s), 2925.1 (s), 2856.1 (s), 1767.3 (m), 1707.7 (vs), 1660.4 (vs), 1626.4 (s), 1604.6 (s), 1578.5 (m), 1457.3 (m), 1421.9 (m), 1394.6 (m), 1374.2 (s), 1323.5 (vs), 1290.4 (m), 1239.6 (m), 1171.4 (w), 1113.0 (s), 943.8 (w), 882.3 (w), 838.1 (m), 811.8 (m), 777.6 (w), 764.5 (m), 751.2 (m), 660.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 (t, 3J = 6.3 Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.18 – 1.43 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.88 – 1.98 (m, 2H, CHCH_2), 2.23 (s, 12H, CCH_3), 2.29 – 2.40 (m,

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.25 – 5.34 (m, 1H, NCH), 8.22 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, CCHCHCH), 8.40 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, H_{arom}), 8.43 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1H, H_{arom}), 8.99 - 9.09 (m, 1H, H_{arom}), 9.14 – 9.22 (m, 2H, H_{arom}), 9.42 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, H_{arom}), 10.42 ppm (d, $^3J = 24.1$ Hz, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.3, 15.6, 22.6, 27.0, 29.3, 29.7, 31.7, 31.8, 32.4, 32.8, 55.0, 122.0, 122.8, 123.7, 123.9, 125.0, 125.2, 126.4, 126.9, 127.8, 128.1, 128.3, 128.5, 129.0, 129.7, 130.0, 131.7, 132.3, , 133.7, 135.1, 164.8, 169.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 267.4 (32190), 330.8 (13390), 350.0 (27070), 365.4 (49520), 417.6 (18690), 439.8 (25910), 477.8 nm (6940).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 501.2 (1.00), 527.6 nm (0.80).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 349$ nm, $E_{349\text{nm} / 1\text{cm}} = 0.0167$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.10$

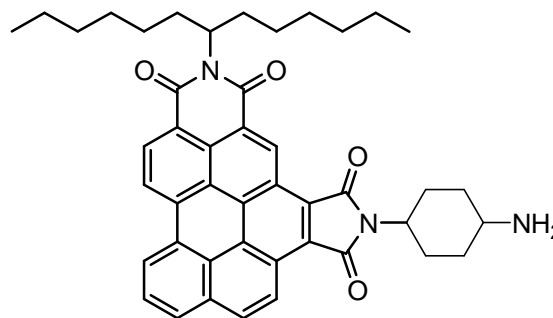
MS (EI): m/z (%) = 745 (7) $[M + H]^+$, 744 (18) $[M]^+$, 743 (36) $[M - H]^+$, 563 (10) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 562 (27) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 207 (69), 221 (36), 281 (38), 355 (16), 97 (82), 57 (100).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ $[M]^+$:	743.3723	
gef.:	743.3735	$\Delta = 0.0012$

$\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ [743.9]	ber. (%):	C: 79.11	H: 6.64	N: 5.65
	gef. (%):	C: 78.13	H: 6.44	N: 5.55

D2.25 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-aminocyclohexyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (36)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 100 mg, 167 μmol , 1.00 Äq.), *trans*-1,4-Diaminocyclohexan (191 mg, 1.67 mmol, 10.0 Äq.) und Imidazol (3.00 g) wurden mit katalytischen Mengen Zinkacetat-Dihydrat versetzt und 2 h unter Lichtausschluss bei



36

140 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von EtOH (25.0 mL) aus der Schmelze ausgefällt. Nach Abtrennung des Niederschlags von der überstehenden Lösung und anschließender Trocknung erhielt man **36** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 117 mg (**36**, 167 μmol , 100 %)

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.01

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3357.1 (w), 3225.1 (w), 2952.3 (m), 2920.2 (s), 2851.5 (s), 2359.1 (vs), 2338.3 (vs), 1760.1 (m), 1732.3 (w), 1703.9 (s), 1661.9 (vs), 1635.2 (m), 1607.4 (m), 1575.7 (m), 1557.9 (w), 1538.1 (w), 1520.2 (w), 1506.3 (w), 1470.7 (m), 1456.8 (m), 1419.1 (w), 1397.3 (m), 1367.6 (m), 1323.8 (s), 1288.3 (w), 1254.6 (w), 1244 (m), 1220.9 (m), 1171.3 (w), 1133.7 (w), 1018.7 (w), 939.4 (w), 836.3 (m), 812.5 (m), 762.9 (m), 747.1 (m), 667.8 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (t, 3J = 6.6 Hz, 6H, CH_3), 1.18 – 1.36 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.38 (s, br, 2H, NH_2), 1.99 – 2.19 (m, 8H, CHCH_2 + CH_2 cyclohexyl), 2.55 – 2.63 (m, 2H, CH_2 cyclohexyl), 2.94 – 3.02 (m, 2H, CH_2 cyclohexyl), 4.34 – 4.41 (m, 1H, CHNH_2), 5.25 – 5.39 (m, 2H, NCH), 8.09 (t, 3J = 7.1 Hz, 1H, H_{arom}), 8.14 (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, H_{arom}), 8.27 (d, 3J = 7.0 Hz, 1H, H_{arom}), 8.82 – 8.93 (m, 3H, H_{arom}), 9.00 (d, 3J = 7.8 Hz, 1H, H_{arom}), 9.96 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.6, 27.1, 28.6, 29.3, 29.7, 31.8, 32.5, 36.2, 49.7, 50.4, 54.9, 120.8, 121.5, 122.0, 122.3, 122.6, 123.5, 123.9, 124.5, 124.8, 125.5, 128.1, 128.9, 129.0, 129.1, 130.1, 130.6, 132.0, 167.9, 168.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 264.4 (0.39), 348.6 (0.57), 365.2 (1.00), 413.4 (0.36), 436.0 (0.51), 475.0 nm (0.18).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 496.7 (1.00), 523.0 nm (0.79).

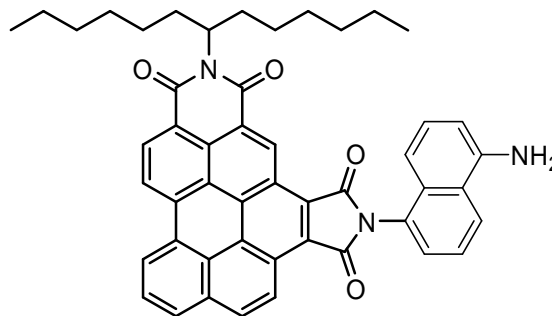
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 349$ nm, $E_{349 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0188$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.20$

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 695 (29) $[M+\text{H}]^+$, 694 (55) $[M]^+$, 677 (12) $[M - \text{NH}_3]^+$, 638 (7), 512 (22) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 511 (33) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 456 (23), 441 (22), 415 (80), 414 (100). 344 (18), 343 (22), 299 (13).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4$ $[M]^+$:	693.3567	
gef.:	693.3560	$\Delta = 0.0007$

D2.26 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(5-amino-1-naphthyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**37**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 100 mg, 167 μ mol, 1.00 Äq.), 1,5-Diaminonaphthalin (199 mg, 1.26 mmol, 7.50 Äq.) und Imidazol (4.50 g) wurden mit katalytischen Mengen Zinkacetat-Dihydrat versetzt und 2 h unter Lichtausschluss bei 140 °C

**37**

gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von EtOH (25.0 mL) aus der Schmelze ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet in CHCl₃ gelöst und erneut abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösemittel befreit und unter Lichtausschluss säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μ m) mit CHCl₃ aufgereinigt. Das Produkt eluierte dabei als gelbe sehr schwach fluoreszierende Bande. Das Lösemittel wurde entfernt und das Produkt in etwas CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Man erhielt **37** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 79.0 mg (**37**, 107 μ mol, 64 %)

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1): 0.17

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3466.4 (w), 3439.2 (w), 2956.3 (m), 2920.1 (s), 2849.2 (m), 1766.0 (m), 1714.1 (vs), 1656.1 (vs), 1625.3 (m), 1602.3 (s), 1575.7 (m), 1514.3 (w), 1431.0 (w), 1415.9 (s), 1365 (vs), 1322.5 (vs), 1286.0 (s), 1222.9 (m), 1111.8 (m), 838.1 (s), 810.9 (s), 764.1 (vs), 749.4 (s), 668.1 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.79 - 0.91 (m, 6H, CH₃), 1.19 - 1.38 (m, 16H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.89 - 2.02 (m, 2H, CHCH₂), 2.29 - 2.41 (m, 2H, CHCH₂), 4.31 (s, br, CNH₂), 5.27 - 5.37 (m, 1H, NCH), 6.86 (d, 1H, ³*J* = 7.6 Hz, H_{naphthyl}), 7.30 - 7.34 (m, 1H, H_{naphthyl}), 7.68 (dd, 1H, ³*J* = 7.2 Hz, ³*J* = 8.4 Hz, H_{naphthyl}), 7.72 (dd, 1H, ³*J* = 7.7 Hz, H_{naphthyl}), 7.80 - 7.87 (m, 1H, H_{naphthyl}), 8.08 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz, H_{naphthyl}), 8.28 (t, 1H, ³*J* = 7.6 Hz, H_{arom}), 8.45 (d, 1H, ³*J* = 8.6 Hz, H_{arom}), 8.48 (d, 1H, ³*J* = 7.8 Hz, H_{arom}), 9.02 - 9.20 (m, 2H,

H_{arom}), 9.24 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, H_{arom}), 9.43 (d, 1H, $^3J = 8.8$ Hz, H_{arom}), 10.40 ppm (s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.1, 22.6, 27.3, 29.3, 31.9, 32.2, 32.6, 55.0, 110.4, 113.3, 121.6, 123.0, 123.6, 124.4, 125.8, 127.6, 127.7, 128.3, 129.9, 131.8, 132.2, 134.0, 142.9, 167.8, 168.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 279.7 (22600), 292.7 (22360), 349.3 (37320), 366.0 (57890), 416.0 (22970), 438.3 (31760), 479.1 nm (10130).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 498.8 (1.00), 530.8 nm (0.65).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 349$ nm, $E_{349 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0081$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.01$

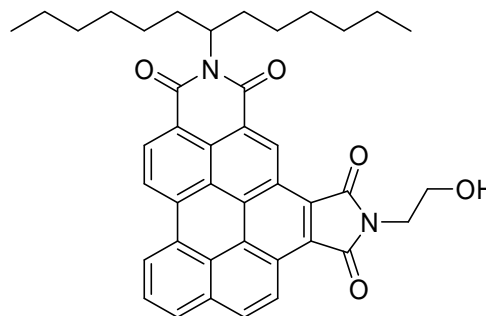
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 739 (9) $[M+H]^+$, 738 (30) $[M]^+$, 737 (58) $[M - H]^+$, 721 (3) $[M - \text{NH}_3]^+$, 557 (19) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 556 (64) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 555 (100) $[M - H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 415 (26), 414 (40).

HRMS (EI): ber.: C₄₉H₄₃N₃O₄ $[M]^+$: 737.3254
gef.: 737.3237 $\Delta = 0.0017$

C₄₉H₄₃N₃O₄ [737.9]	ber. (%):	C: 79.76	H: 5.87	N: 5.69
	gef. (%):	C: 79.64	H: 5.83	N: 5.33

D2.27 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(2-hydroxyethyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**40**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.) und 2-Aminoethanol (31.0 mg, 502 μmol , 10.0 Äq.) wurden mit Imidazol (2.50 g) versetzt und 3 h bei 125 °C gerührt. Die Schmelze wurde mit EtOH (10.0 mL) suspendiert und danach in CHCl_3 (30.0 mL) aufgenommen. Die

**40**

organische Phase wurde zweimal mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde solange mit CHCl_3 extrahiert bis sie farblos erschien. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (50:1) gereinigt. Das Produkt eluierte als intensiv gelb fluoreszierende Bande. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das Produkt in etwas CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **40** als orangen Feststoff.

Ausbeute: 28.0 mg (**40**, 44.8 μmol , 88 %)

R_f (Kieselgel, 50:1 $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$): 0.12

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3457.3 (m), 3080.0 (w), 2950.1 (m), 2925.1 (s), 2856.2 (m), 1940.0 (w), 1868.2 (w), 1762.1 (m), 1703.3 (vs), 1645.7 (s), 1622.0 (m), 1602.0 (m), 1578.7 (w), 1526.9 (w), 1486.3 (w), 1459.6 (w), 1440.1 (w), 1430.0 (w), 1396.4 (m), 1381.9 (s), 1355.7 (s), 1355.7 (m), 1324.3 (s), 1287.0 (m), 1246.8 (m), 1197.3 (w), 1174.2 (w), 1147.3 (w), 1122.1 (w), 1098.6 (w), 1080.8 (w), 1054.4 (w), 1027.3 (w), 937.0 (w), 913.9 (w), 863.2 (w), 838.0 (m), 812.2 (m), 767.63 (m), 752.1 (m), 724.8 (w), 665.2 (w), 654.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 10:1 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): δ = 0.82 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H, CH_3), 1.24 – 1.30 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35 – 1.45 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.95 – 2.04 (m, 2H, NCHCH_2), 2.28 – 2.37 (m, 2H, NCHCH_2), 3.98 – 4.03 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5.21 – 5.27

(m, 1H, NCH), 7.90 – 8.02 (m, 3H, H_{arom}), 8.10 – 8.16 (m, 1H, H_{arom}), 8.65 – 8.91 (m, 3H, H_{arom}), 9.67 ppm (s, 1H, CCHCCO).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 13.9, 22.5, 27.1, 29.2, 29.6, 31.7, 32.4, 40.7, 55.0, 60.0, 121.6, 122.3, 123.6, 126.7, 129.7, 169.3, 169.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 267.6 (19530), 349.6 (23150), 365.2 (44310), 437.4 (25150), 478.2 nm (6590).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 503.1 (1.00), 528.2 nm (0.82).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 349 nm, $E_{349 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0274, Referenz S-13 mit Φ = 1.00) Φ = 0.25

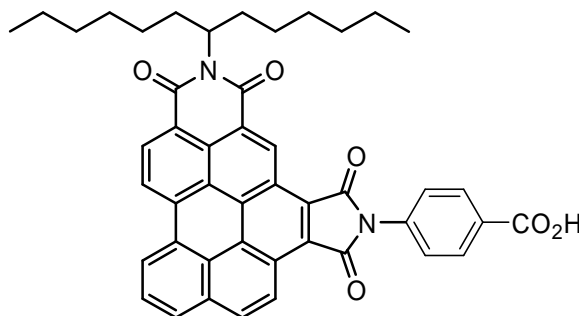
MS (EI, 70eV): m/z (%) = 642 (14) [$M + H$]⁺, 641 (34) [M]⁺, 623 (8) [$M + H - OH$]⁺, 460 (22), 459 (80) [$M - C_{13}H_{26}$]⁺, 458 (100) [$M - H - C_{13}H_{26}$]⁺, 427 (50), 414 (22).

HRMS (EI):	ber.: C ₄₁ H ₄₀ N ₂ O ₅ [M] ⁺ :	640.2937	
	gef.:	640.2928	Δ = 0.0009

C ₄₁ H ₄₀ N ₂ O ₅ [640.8]	ber. (%):	C: 76.85	H: 6.29	N: 4.37
	gef. (%):	C: 76.50	H: 6.26	N: 4.11

D2.28 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-carboxyphenyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**41**)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.), *p*-Aminobenzoesäure (81.0 mg, 591 μmol , 11.7 Äq.), Imidazol (3.00 g) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat wurden 2 h bei 130 °C erhitzt. Anschließend wurde dem noch warmen



41

Reaktionsansatz Ethanol (10.0 mL) zugefügt. Nach dem Erkalten gab man zu dem Reaktionsansatz 2 M HCl (1:1, 250 mL) hinzu. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl_3 mehrmals extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man mit 2 M HCl ($3 \cdot 150 \text{ mL}$) und extrahierte nochmals mit CHCl_3 , bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 μm). Nicht umgesetzte Edukte wurden zunächst mit einem Gemisch aus CHCl_3 und EtOH (10:1) entfernt. Durch Umstellen des Laufmittels auf ein Gemisch aus CHCl_3 und Eisessig (20:1) konnte das Produkt als intensiv gelb fluoreszierende Bande eluiert werden. Nach dem Entfernen der Lösemittel im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **41** nach dem Trocknen als orangen Feststoff.

Ausbeute: 30.0 mg (**41**, 41.9 μmol , 83 %)

Schmelzpunkt: 326 - 331 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.50

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082.6 (w), 2951.2 (s), 2923.9 (vs), 2854.2 (s), 1766.5 (m), 1714.9 (vs), 1687.9 (vs), 1659.5 (vs), 1625.3 (m), 1604.0 (vs), 1579.7 (m), 1512.8 (m), 1457.3 (w), 1422.3 (m), 1358.5 (vs), 1323.9 (vs), 1288.7 (vs), 1245.8 (m), 1178.4 (m), 1160.2 (m), 1116.7 (m), 938.9 (w), 839.8 (m), 811.6 (m), 765.8 (m), 750.8 (m), 663.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ 5:1): δ = 0.80 (t, 3J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 0.85 (t, 3J = 6.6 Hz, 3H, CH_3), 1.21 – 1.47 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.92 – 2.06 (m, 2H, CHCH_2), 2.14 – 2.27 (m, 2H, CHCH_2), 5.03 – 5.15 (m, 1H, NCH), 7.31 – 7.33 (m, 4H, H_{phenyl}), 7.53 – 7.60 (m, 1H, H_{arom}), 7.64 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, H_{arom}), 7.69 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, H_{arom}), 7.92 – 8.05 (m, 2H, H_{arom}), 8.28 (d, 3J = 8.0 Hz, 2H,), 8.86 ppm (s, 1H, H_{arom}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeOD}$ 5:1): δ = 15.5, 22.5, 26.7, 27.4, 29.0, 29.8, 31.2, 31.9, 32.3, 32.8, 54.9, 120.6, 121.6, 122.2, 122.7, 123.2, 123.5, 124.3, 124.7, 125.8, 126.1, 126.3, 126.6, 127.4, 127.8, 128.1, 128.5, 129.7, 131.7, 131.8, 134.2, 149.1, 149.5, 169.1, 169.6, 178.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 262.4 (0.81), 352.6 (0.53), 368.2 (1.00), 417.8 (0.35), 439.2 (0.52), 479.4 nm (0.15).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 502.2 (1.00), 529.4 nm (0.77).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 349 nm, $E_{349\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0186, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.35

MS (EI): m/z (%) = 718 (2) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 717 (8) $[\text{M}]^+$, 716 (13) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 673 (3) $[\text{M} - \text{CO}_2]^+$, 536 (21) $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 535 (72) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 534 (100) $[\text{M} - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 492 (4) $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CO}_2]^+$, 491 (10) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CO}_2]^+$, 490 (18) $[\text{M} - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26} - \text{CO}_2]^+$, 343 (14), 173 (12), 91 (12), 55 (11), 44 (12).

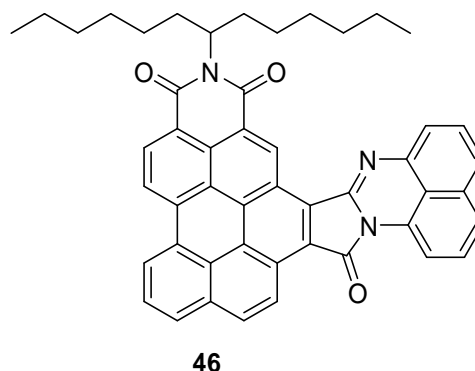
HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}]^+$: 716.2886
gef.: 716.2870 Δ = 0.0016

$\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ [716.8]	ber. (%):	C: 77.08	H: 5.62	N: 3.91
	gef. (%):	C: 75.53	H: 5.73	N: 3.75

D3 Angulare Benzoperylenbisimide mit cyclischer Amidin-Teilstruktur

D3.1 Darstellung des aromatischen Amidins 46

N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.) und 1,8-Diamninonaphthalin (78.0 mg, 501 μmol , 10.0 Äq.) wurden in Diethylenglycolmonoethylether (5.00 mL) gelöst und 5 h bei 150 °C gerührt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde mit H₂O (20.0 mL) verdünnt und so lange mit CHCl₃ extrahiert bis die wässrige Phase farblos erschien. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, das Rohprodukt in CHCl₃ (50.0 mL) aufgenommen und zweimal mit H₂O (30.0 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden erneut mit CHCl₃ extrahiert bis sie farblos erschienen. Das Rohprodukt wurde wieder von Lösemittel befreit und zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μmol) gereinigt. Zunächst wurde CHCl₃ als Laufmittel eingesetzt, anschließend wurde ein Laufmittelgemisch aus CHCl₃/Isohexan (3:1). Das Produkt eluierte als tiefrote, nicht fluoreszierende Bande. Das Lösemittel wurde entfernt und das Produkt in etwas CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Man erhielt das aromatische, cyclische Amidin **46** als dunkelroten Feststoff.



Ausbeute: 21.0 mg (**46**, 29.2 μmol , 58 %).

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃):** 0.48

Schmelzpunkt: > 250 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052.8 (w), 2952.8 (m), 2923.2 (m), 2854.5 (m), 1925.1 (w), 1719.0 (m), 1697.9 (m), 1653.9 (vs), 1635.9 (m), 1624.0 (m), 1603.1 (m), 1580.1 (m), 1525.4 (w), 1500.2 (w), 1485.9 (w), 1455.0 (m), 1407.7 (s), 1377.4 (m), 1351.0 (w), 1326.8 (s), 1295.4 (w), 1259.9 (w), 1243.3 (w), 1209 (w), 1189.4 (w), 1169.5 (w), 1138.5 (w), 1107.8 (w), 1057.7 (w), 1028.0 (w), 994.7 (w), 942.8 (w), 836.7 (m), 823.7 (m), 809.6 (m), 799.7 (w), 761.0 (m), 750.1 (m), 729.9 (w), 666.3 (w), 654.6 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 – 0.92 (m, 3H, CH_3) 0.93 – 1.00 (m, 3H, CH_3), 1.18 – 1.35 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.36 – 1.46 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.47 – 1.56 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.04 – 2.11 (m, 2H, NCHCH_2), 2.28 – 2.39 (m, 2H, NCHCH_2), 5.20 – 5.25 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 6.62 – 6.72 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Naphthalin}}$), 6.76 – 6.85 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Naphthalin}}$), 6.88 – 7.05 (m, 3H, $\text{H}_{\text{Naphthalin}}$), 7.12 – 7.19 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Naphthalin}}$), 7.45 – 7.57 (m, 2H, H_{arom}), 7.66 – 7.84 (m, 3H, H_{arom}), 7.95 – 8.12 (m, 2H, H_{arom}), 8.94 ppm (s, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 14.2, 22.7, 22.8, 27.3, 29.3, 29.7, 32.0, 32.5, 108.9, 120.7, 121.9, 122.1, 122.5, 125.5, 126.9, 129.0, 130.1, 132.7, 137.9, 146.5, 161.7, 162.0 ppm.

NOESY-NMR (CDCl_3): Kreuzsignale von CH_2 bzw. $\text{CH}_{\text{Naphthalin}}$ bei δ = (1.54, 7.03) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 340.8 (24300), 357.2 (34810), 373.8 (57850), 447.2 (22050), 501.2 (30660), 580.8 nm (6360).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 556.3 (0.22), 628.3 (1.00), 702.0 nm (0.67).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 357 nm, $E_{357 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0196, Referenz S-13 mit Φ = 1.00) Φ = 0.01

(CHCl_3 , λ_{exc} = 357 nm, $E_{357 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0099, Referenz S-13 mit Φ = 1.00) Φ = 0.01

(CHCl_3 , λ_{exc} = 357 nm, $E_{357 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0050, Referenz S-13 mit Φ = 1.00) Φ = 0.01

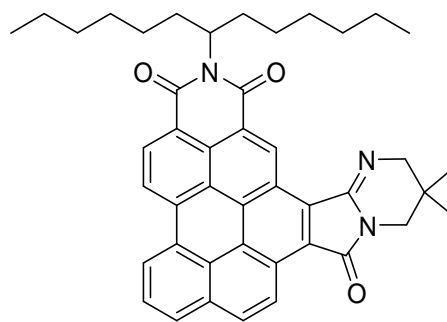
MS (EI): m/z (%) = 721 (38) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 720 (66) $[\text{M}]^+$, 538 (70) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 537 (100) $[\text{M} - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]$.

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_3$ $[\text{M}]^+$: 719.3148
gef.: 719.3137 Δ = 0.0011

$\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_3$ [719.9]	ber. (%):	C: 81.75	H: 5.74	N: 5.84
	gef. (%):	C: 80.88	H: 5.60	N: 6.15

D3.2 Darstellung des aliphatischen Amidins **47**

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 30.0 mg, 50.2 μmol , 1.00 Äq.) und 2,2-Dimethylpropan-1,3-diamin (154 mg, 1.51 mmol, 30.0 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre zu Imidazol (2.10 g) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 180 °C gerührt. Die Schmelze ließ man erstarren und löste sie dann in CHCl_3 .

**47**

Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel (63 – 200 μm) gereinigt. Zunächst wurde CHCl_3 als Laufmittel verwendet, danach ein Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Isohexan (3:1). Das Produkt eluierte als intensiv grün-gelb fluoreszierende Bande. Das Lösemittel wurde entfernt, das gereinigte Produkt in etwas CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Auf diese Weise wurde erhielt man das aliphatische, cyclische Amidin **47** als gelben Feststoff.

Ausbeute: 8.00 mg (**47**, 12.1 μmol , 24 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.41

Schmelzpunkt: 244 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070.0 (w), 2955.0 (m), 2924.3 (s), 2855.8 (m), 1934.0 (w), 1713.2 (m), 1699.7 (s), 1654.0 (vs), 1626.8 (w), 1603.7 (m), 1578.2 (w), 1527.8 (w), 1466.6 (m), 1445.9 (w), 1407.2 (m), 1393.4 (m), 1377.6 (m), 1324.2 (s), 1247.9 (m), 1174.9 (w), 1137.2 (w), 1118.5 (w), 1104.1 (w), 1032.3 (w), 1016.1 (w), 951.8 (w), 923.5 (w), 905.4 (w), 880.6 (w), 834.7 (m), 812.1 (m), 763.5 (m), 749.9 (m), 727.3 (w), 663.8 (w), 653.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (t, 3J = 7.2 Hz, 6H, CH_3), 1.20 (s, 6H, CCH_3), 1.26 – 1.33 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.37 – 1.52 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.97 – 2.08 (m, 2H, NCHCH_2), 2.35 – 2.45 (m, 2H, NCHCH_2), 3.66 (s, 2H, COCNCH_2C), 3.85 (s, 2H, CCNCH_2C), 5.27 – 5.36 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 7.91 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, CHCHCH), 7.96 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, H_{arom}), 8.07 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, H_{arom}), 8.72 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H, H_{arom}), 8.77 – 8.89 (m, 2H, H_{arom}), 8.94 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, H_{arom}), 10.30 ppm (br, s, 1H, CCHCCO).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.7, 25.1, 27.2, 28.3, 29.4, 31.9, 32.6, 48.5, 59.7, 121.1, 121.8, 122.5, 123.1, 123.9, 124.0, 126.5, 126.9, 127.2., 128.0, 129.2, 130.9, 131.3, 150.1, 168.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 345.0 (20960), 361.9 (35000), 424.2 (22900), 449.4 (29480), 464.3 nm (13580).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 475.0 (1.00), 504.3 (0.58), 545.0 ppm (0.17).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 345$ nm, $E_{345 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0118$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.30$

MS (EI): m/z (%) = 665 (20) $[M + \text{H}]^+$, 664 (36) $[M]^+$, 482 (74) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 481 (100) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 466 (18), 397 (24), 369 (12).

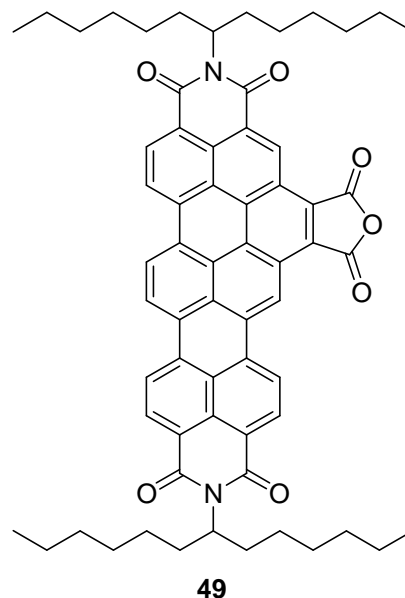
HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_3$ $[M]^+$:	663.3461	
gef.:	663.3454	$\Delta = 0.0007$

D4 Versuch der Darstellung von Benzoterrylenderivaten

D4.1 *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]terrylen-3,4:6,7:11,12-tetracarbonsäure-3,4:11,12-bisimid-6,7-anhydrid (**49**)

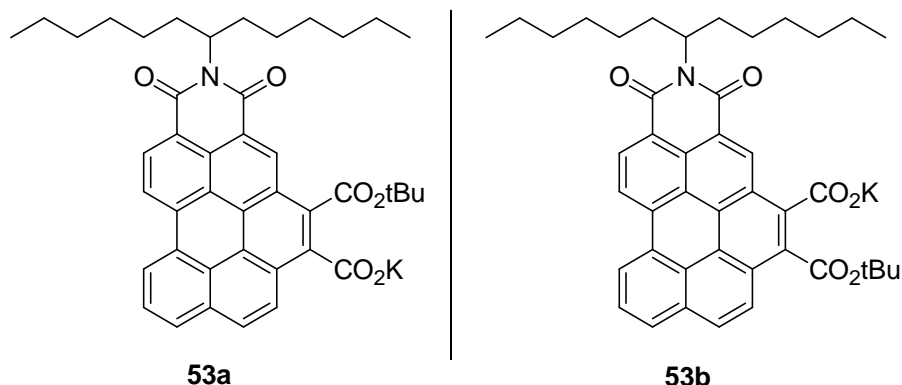
D4.1.1 Syntheseversuch in Toluol

DBN (566 μ L, 568 mg, 4.58 mmol, 24.0 Äq.) und tert-BuOK (407 mg, 3.62 mmol, 19.0 Äq.) wurden unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre in absolutiertem Toluol (5.00 mL) gelöst und 1 h auf 130 °C erhitzt. Hierzu gab man langsam eine Suspension von getrocknetem *N*-(1-Hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 114 mg, 191 μ mol, 1.00 Äq.) und getrocknetem *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid (138 mg, 362 μ mol, 1.90 Äq.) in absolutiertem Toluol (5.00 mL), welche ebenfalls unter strikter N₂-Atmosphäre hergestellt wurde. Dabei verfärbte sich der Reaktionsansatz unmittelbar nach Zugabe der Farbstoffe von Gelb-Orange nach Dunkelviolet. Nach 3 h Rühren bei 130 °C ließ man die Reaktionsmischung erkalten, entfernte das Lösemittel im Vakuum und löste den gelb-braunen Rückstand in CHCl₃. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) versetzt und mehrmals mit CHCl₃ extrahiert. Die organische Phase wurde im Vakuum vom Lösemittel befreit. Auf diese Weise erhielt man einen gelb-braunen Feststoff. Die aufgenommenen Massenspektren (Methoden: DEP/EI und MALDI) zeigten nicht den Massenpeak des gewünschten Produkts **49**.



Ausbeute: nicht umgesetztes *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid und **53a/53b**

MS (EI): m/z (%) = 710 (1) $[M]^+$.



D4.1.2 Syntheseversuch in Chinolin

DBN (124 mg, 998 μmol , 24.0 Äq.) und *tert*-BuOK (88.7 mg, 790 μmol , 19.0 Äq.) wurden unter in einer N_2 -Atmosphäre in Chinolin (1.00 mL) gelöst und 1 h auf 130 °C erhitzt. Hierzu gab man das *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 24.9 mg, 41.6 μmol , 1.00 Äq.) und eine Lösung von *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid (30.0 mg, 79.0 μmol , 1.90 Äq.) in Chinolin (1.00 mL). Dabei verfärbte sich der Reaktionsansatz nach Zugabe der Farbstoffe von Orange nach Dunkelrot. Danach ließ man die Reaktion 4.5 h bei 130 °C und weitere 2 h bei 170 °C rühren. Anschließend goß man den Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 100.0 mL). Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit CHCl_3 extrahiert. Die organische Phase wurde im Vakuum vom Lösemittel befreit. Auf diese Weise erhielt man einen braunen Feststoff. Dessen Massenspektren (Methode: DEP/EI) zeigte nicht den Massenpeak des gewünschten Produkts **49**.

Ausbeute: nicht umgesetztes *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid und Zersetzungsprodukte von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**)

D4.1.3 Syntheseversuch in Diglyme

DBN (100 mg, 803 μmol , 24.0 Äq.) und *tert*-BuOK (71.0 mg, 636 μmol , 19.0 Äq.) wurden unter in einer N_2 -Atmosphäre in Diglyme (1.00 mL) gelöst und mit dem *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 20.0 mg, 33.5 μmol , 1.00 Äq.) versetzt und 1 h auf 170 °C erhitzt. Dabei verfärbte sich der Reaktionsansatz unmittelbar nach Zugabe des Anhydrids **12** von Gelb-Orange nach Dunkelviolett. Anschließend tropfte man langsam eine Lösung von *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-

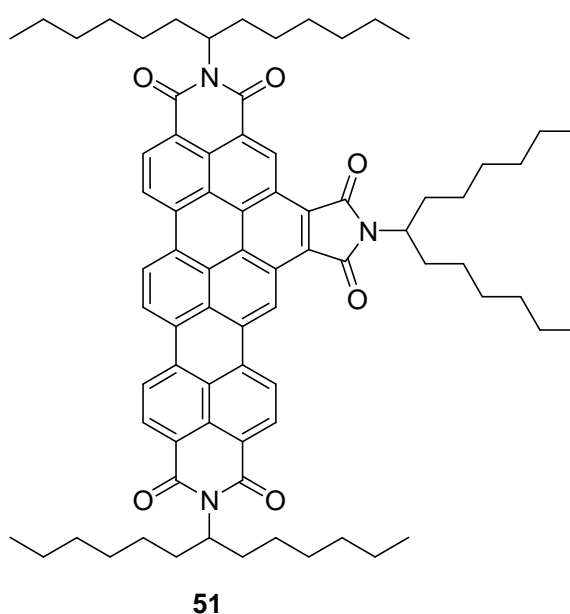
naphthalimid (24.0 mg, 63.4 μmol , 1.90 Äq.) in Diglyme (1.00 mL) zu und ließ die Reaktion 3 h bei 170 °C rühren. Anschließend goß man den Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL). Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit CHCl_3 extrahiert. Die organische Phase wurde im Vakuum vom Lösemittel befreit. Auf diese Weise erhielt man einen braun-schwarzen Feststoff. Dessen Massenspektren (Methode: DEP/EI) zeigte nicht den Massenpeak des gewünschten Produkts **49**.

Ausbeute: nicht umgesetztes *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid und Zersetzungsprodukte von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylen-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**)

D4.2 *N,N'*-Tris-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]terrylen-3,4:6,7:11,12-hexacarbonsäure-3,4:11,12-trisimid (**51**)

D4.2.1 Syntheseversuch in Toluol

DBN (76.0 μL , 76.5 mg, 616 μmol , 24.0 Äq.) und tert-BuOK (54.7 mg, 488 μmol , 19.0 Äq.) wurden unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer N_2 -Atmosphäre in absolutiertem Toluol (5.00 mL) gelöst und 1 h auf 130 °C erhitzt. Hierzu gab man langsam eine Lösung von *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylen-3,4:6,7-bis-(dicarboximid) (**13**, 20.0 mg, 25.7 μmol , 1.00 Äq.) und getrocknetes *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid (18.5 mg, 4.88 μmol , 1.90 Äq.) in absolutiertem Toluol (5.00 mL) welche



ebenfalls unter strikter N_2 -Atmosphäre hergestellt wurde. Dabei verfärbte sich der Reaktionsansatz unmittelbar nach Zugabe der Farbstoffe von Gelb-Orange nach Dunkelviolett. Nach 6.5 h Erhitzen auf 130 °C ließ man die Reaktionsmischung erkalten, entfernte das Lösemittel im Vakuum und löste den gelb-braunen Rückstand in CHCl_3 . Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) versetzt und mehrmals mit CHCl_3 extrahiert. Die organische Phase wurde im Vakuum vom

Lösemittel befreit. Auf diese Weise erhielt man einen gelb-braunen Feststoff. Die aufgenommenen Massenspektren (Methoden: DEP/EI und MALDI) zeigten nicht den Massenpeak des gewünschten Produkts **51**.

Ausbeute: nicht umgesetzte Edukte *N-N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**13**) und *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid

D4.2.2 Syntheseversuch in Chinolin

DBN (53.6 mg, 431 μmol , 24.0 Äq.) und *tert*-BuOK (38.3 mg, 341 μmol , 19.0 Äq.) wurden unter in einer N_2 -Atmosphäre in Chinolin (1.00 mL) gelöst und 1 h auf 130 °C erhitzt. Hierzu gab man eine Lösung von *N-N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**13**, 14.0 mg, 18.0 μmol , 1.00 Äq.) in Chinolin (1.00 mL) sowie eine Lösung von *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid (13.0 mg, 34.1 μmol , 1.90 Äq.) in Chinolin (1.00 mL). Danach ließ man die Reaktion 4 h bei 130 °C rühren. Anschließend goß man den Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 100.0 mL). Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit CHCl_3 extrahiert. Die organische Phase wurde im Vakuum vom Lösemittel befreit. Auf diese Weise erhielt man einen braunen Feststoff. Dessen Massenspektren (Methode: DEP/EI) zeigte nicht den Massenpeak des gewünschten Produkts **51**.

Ausbeute: nicht umgesetzte Edukte *N-N'*-Bis-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**13**) und *N*-(1-Hexylheptyl)-1,8-naphthalimid

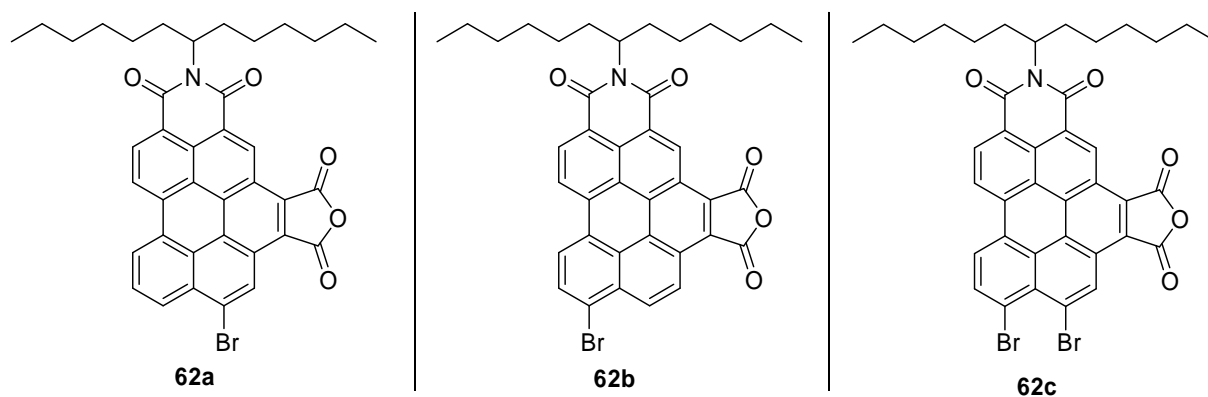
D5 Kernsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride

D5.1 Halogenierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride

D5.1.1 Bromierung

D5.1.1.1 Regioisomere 9-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (62a) und 10-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (62b)

D5.1.1.2 9,10-Dibrom-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (62c)



Synthese ausgehend von 9-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (58)

9-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (**58**, 25.0 mg, 42.9 μmol , 1.00 Äq.) und Maleinsäureanhydrid (987 mg, 10.1 μmol , 235 Äq.) wurden auf 100 °C erhitzt und anschließend *p*-Chloranil (21.1 mg, 85.8 μmol , 2.00 Äq.) hinzugefügt und einen Tag bei 125 °C erhitzt. Der noch warmen Reaktionslösung fügte man Aceton (3.00 mL) hinzu, goss den Reaktionsansatz auf 2 M HCl (1:1, 250 mL) hinzu und extrahierte das Reaktionsgemisch so lange mit CHCl_3 , bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man mit 2 M HCl (3 · 150 mL) und extrahierte nochmals mit CHCl_3 , bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach Trocknen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt, wobei sowohl *p*-Chloranil als auch nicht umgesetztes Edukt entfernt wurde. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und Eisessig (20:1) als mäßig gelb-grün fluoreszierende Bande. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene

Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt, so dass ein Gemisch der Regioisomere **62a** und **62b** als oranger Feststoff erhalten werden konnte.

Synthese ausgehend von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (12**)**

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 100 mg, 167 μmol , 1.00 Äq.) wurden unter Lichtausschluss in Chlorbenzol (15.0 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Brom (4.01 g, 25.1 mmol, 150 Äq.) in Chlorbenzol (3.00 mL) sowie wasserfreiem K_2CO_3 (328 mg, 2.37 mmol, 14.2 Äq.) versetzt und 24 h bei 50 °C gerührt. Anschließend goß man den Reaktionsansatz auf CHCl_3 (200 mL) und extrahierte mehrmals mit gesättigter wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (je 200 mL). Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 wurden die Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und Eisessig (50:1) gereinigt. Die Elution des Produkts erfolgte als mäßig gelbgrün fluoreszierende Bande. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt, so dass ein Gemisch der Isomere **62a/b** und **62c** als oranger Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute:

Synthese ausgehend von 9-Brom-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (58**):**

25.0 mg (**62a/b**, 36.9 μmol , 86 %)

Synthese ausgehend von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (12**):**

81.0 mg

Schmelzpunkt: 352 -356 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3 /Eisessig 20:1): 0.63

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.6 (s), 2923.7 (vs), 2855.8 (s), 2361.8 (m), 2336.2 (m), 1834.1 (vs), 1776.0 (s), 1708.6 (m), 1666.1 (vs), 1598.8 (m), 1570.2 (w), 1327.8 (m), 1294.1 (s), 1287.5

(s), 1219.4 (m), 1204.9 (w), 1165.7 (vs), 1123.4 (m), 937.7 (w), 836.2 (m), 811.6 (m), 764.3 (w), 659.7 cm^{-1} (w).

Monobromierte Spezies 62a/b:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H, CH_3)^{**}, 0.81 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3)^{***}, 1.16 – 1.32 (m, 2 · 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)^{*}, 1.85 – 1.95 (m, 2 · 2H, CHCH_2)^{*}, 2.23 – 2.35 (m, 2 · 2H, CHCH_2)^{*}, 5.20 – 5.29 (m, 2 · 1H, NCH)^{*}, 8.36 (t, 3J = 7.9 Hz, 1H, CCHCHCH)^{**}, 8.52 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, H_{arom}), 8.83 (d, 3J = 9.1 Hz, 2 · 1H, H_{arom})^{*}, 9.06 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, H_{arom}), 9.08 – 9.17 (m, 2H, H_{arom}), 9.21 (d, 3J = 9.3 Hz, 1H, H_{arom}), 9.23 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, H_{arom}), 9.28 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, H_{arom}), 9.30 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H, H_{arom}), 9.37 (s, 1H, CHCBr)^{**}, 10.10 (s, 1H, CCHCCO)^{**}, 10.15 ppm (s, 1H, CCHCCO)^{***}.

* doppelte Intensität

** 9'-Br

*** 10'-Br

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 265.0 (0.36), 274.4 (0.33), 290.8 (0.35), 330.2 (0.52), 346.8 (0.78), 362.6 (1.00), 424.8 (0.50), 446.8 (0.61), 479.5 nm (0.22).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 502.9 (1.00), 529.3 nm (0.77).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 348 nm, $E_{348\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0282, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.09

Monobromierte Spezies 62a/b:

MS (EI): m/z (%) = 678 (2) $[\text{M} + \text{H} (\text{Br}^{81})]^+$, 677 (2) $[\text{M} (\text{Br}^{81})]^+$, 676 (1) $[\text{M} + \text{H} (\text{Br}^{79})]^+$, 675 (3) $[\text{M} (\text{Br}^{79})]^+$, 496 (14) $[\text{M} + \text{H} (\text{Br}^{81}) - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 495 (16) $[\text{M} (\text{Br}^{81}) - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 494 (15) $[\text{M} + \text{H} (\text{Br}^{79}) - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 493 (13) $[\text{M} + \text{H} (\text{Br}^{79}) - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 415 (7), 111 (24), 97 (37), 85 (50), 71 (63), 57 (100).

Bisbromierte Spezies 62c :

MS (EI): m/z (%) = 757 (13) $[\text{M} (\text{Br}^{81})]^+$, 756 (7), 755 (10), 754 (8), 753 (9) $[\text{M} (\text{Br}^{79})]^+$, 575 (72) $[\text{M} (\text{Br}^{81}) - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 574 (85) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 573 (100) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 572 (34) $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 571 (45) $[\text{M} (\text{Br}^{79}) - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 423 (15), 421 (12), 81 (40) $[\text{Br}^{81}]^+$, 79 (38).

HRMS (EI): Monobromierte Spezies 62a/b:ber.: $\text{C}_{39}\text{H}_{34}^{79}\text{BrNO}_5 [M]^+$: 675.1620gef.: 675.1624 $\Delta = 0.0004$ **Bisbromierte Spezies 62c:**ber.: $\text{C}_{39}\text{H}_{33}^{79}\text{Br}_2\text{NO}_5 [M]^+$: 753.0725gef.: 753.0740 $\Delta = 0.0015$

C₃₉H₃₄BrNO₅ [676.6]	ber. (%):	C: 69.23	H: 5.07	N: 2.07
	gef. (%):	C: 67.93	H: 5.32	N: 2.02

Synthese ausgehend von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (12)

N-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 200 mg, 335 μmol , 1.00 Äq.) wurde in CHCl_3 (2.00 mL) und Eisessig (2.00 mL) suspendiert und Iod (82.4 mg, 325 μmol , 0.97 Äq.), H_5IO_6 (45.0 mg, 198 μmol , 0.60 Äq.) und H_2SO_4 (30 %, 1.00 mL) zugegeben. Nachdem man die Reaktionsmischung einen Tag auf 85 °C erhitzte, gab man zusätzliche Mengen an CHCl_3 (2.00 mL) Eisessig (2.00 mL), Iod (82.4 mg, 325 μmol , 0.97 Äq.), H_5IO_6 (45.0 mg, 198 μmol , 0.60 Äq.) und H_2SO_4 (30 %, 1.00 mL) zu und ließ den Reaktionsansatz weitere fünf Tage bei 85 °C rühren. Anschließend goß man den Reaktionsansatz auf eine gesättigte wäßrige NaHSO_3 -Lösung (2 · 200 mL) und extrahierte so lange mit CHCl_3 , bis die organische Phase farblos erschien. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend einer Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Gemisch aus CHCl_3 und Eisessig (Anfangs 100:1 danach 20:1) unterzogen. Dabei konnte eine monoiodierte Spezies von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-hexacarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid in Spuren als Produktgemisch mit dem Eduktfarbstoff als gelb-oranger Feststoff nachgewiesen werden.

Ausbeute:**Synthese ausgehend von 9-Iod-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (59):**

24.0 mg (**64a/b**, 33.2 μmol , 43 %)

Synthese ausgehend von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (12):

--- (nur in Spuren entstanden!)

Schmelzpunkt: 322 - 329 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Eisessig 20:1): 0.77

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.8 (s), 2921.0 (vs), 2853.1 (vs), 1833.4 (s), 1771.1 (s), 1731.7 (w), 1704.2 (s), 1663.1 (vs), 1619.4 (m), 1597.9 (s), 1569.1 (m), 1511.1 (w), 1482.0 (w), 1455.3

(m), 1435.2 (m), 1404.8 (m), 1369.0 (m), 1343.8 (m), 1324.3 (s), 1294.1 (s), 1285.8 (s), 1219.5 (m), 1203.7 (m), 1164.8 (s), 1117.1 (m), 989.4 (w), 902.1 (w), 835.7 (m), 809.9 (m), 763.5 (m), 657.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.78 - 0.89 (m 2·6H, CH_3)*, 1.19 - 1.46 (m, 2·16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)*, 1.96 - 2.06 (m, 2·2H, CHCH_2)*, 2.31 - 2.45 (m, 2·2H, CHCH_2)*, 5.27 - 5.37 (m, 2·1H, NCH)*, 8.24 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, CCHCHCH)**, 8.46 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1H, H_{arom}), 8.56 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, H_{arom}), 8.67 - 8.79 (m, 2H, H_{arom}), 8.82 - 8.99 (m, 2H, H_{arom}), 9.03 - 9.24 (m, 4H, H_{arom}), 9.36 (s, 1H, CHCl)*, 9.94 (s, 1H, CCHCCO)*. 10.01 ppm (s, 1H, CCHCCO ***).

* doppelte Intensität

** 9'-I

*** 10'-I

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.1 22.6, 22.7, 27.1, 29.3, 29.4, 29.7, 31.8, 31.9, 55.3, 106.8, 121.9, 122.4, 122.9, 123.6, 124.2, 124.7, 125.2, 125.7, 126.2, 128.5, 128.7, 128.9, 129.5, 130.0, 133.9, 135.3, 140.3, 161.9, 162.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 267.4 (0.48), 292.4 (0.52), 330.8 (0.67), 348.6 (0.85), 364.2 (1.00 = 52702), 430.4 (0.70), 453.4 (0.86), 482.3 nm (0.24).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 503.4 (1.00), 526.9 nm (0.75).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 430$ nm, $E_{430\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0160$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.02$

MS (EI): m/z (%) = 726 (2) $[M + 2H]^+$, 725 (11) $[M + H]^+$, 724 (28) $[M]^+$, 543 (27) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 542 (89) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 541 (100) $[M - H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 469 (24), 415 (29), 343 (14), 297 (6).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{INO}_5$ $[M]^+$: 723.1482

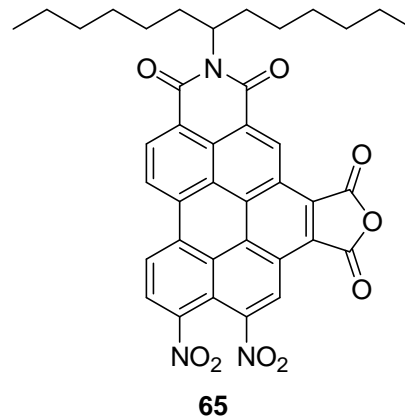
gef.: 723.1475 $\Delta = 0.0007$

$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{INO}_5$ [723.6] ber. (%):	C: 64.73	H: 4.74	I: 17.54	N: 1.94
gef. (%):	C: 63.98	H: 5.08	I: 17.13	N: 1.89

D5.2 Nitrierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride

D5.2.1 9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**65**)

9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid (**55**, 422 mg, 711 μmol , 1.00 Äq.) und Maleinsäureanhydrid (20.9 g, 213 mmol, 300 Äq.) wurden auf 100 °C erhitzt, anschließend *p*-Chloranil (524 mg, 2.13 mmol, 3.00 Äq.) hinzugefügt und 3 d bei 140 °C erhitzt. Der noch warmen Reaktionslösung fügte man Aceton (60.0 mL) hinzu und goss den Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 150 mL). Den entstandenen Niederschlag ließ man 4 h altern und entfernte die überstehende Lösung durch Filtration. Nach dem Trocknen wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt, wobei sowohl *p*-Chloranil als auch nicht umgesetztes Edukt entfernt wurde. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Eisessig (20:1) als intensiv gelbgrün fluoreszierende Bande. Die produktenthaltenden Fraktionen wurden im Vakuum von den organischen Lösemitteln befreit und erneut säulenchromatographisch an Kieselgel (40 - 63 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Eisessig (20:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt, so dass **65** als oranger Feststoff erhalten werden konnte.



Ausbeute: 302 mg (**65**, 439 μmol , 62 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3 /Eisessig 100:1): 0.18

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.7 (m), 2924.1 (s), 2854.5 (m), 2359.9 (w), 1848.3 (m), 1775.4 (m), 1725.6 (m), 1705.8 (s), 1161.0 (vs), 1628.2 (m), 1608.1 (w), 1599.3 (w), 1581.7 (w), 1538.9 (vs), 1520.6 (s), 1457.0 (w), 1442.8 (w), 1405.9 (m), 1358.9 (vs), 1324.8 (vs), 1295.1 (m), 1261.0 (m), 1214.5 (m), 1171.0 (s), 1111.8 (w), 1028.0 (w), 1012.7 (w), 912.1 (m), 817.0 (m), 810.9 (m), 744.5 (vs), 667.0 (m), 655.3 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 (t, 3J = 6.1 Hz, 6H, CH_3), 1.21 – 1.39 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.91 – 2.03 (m, 2H, CHCH_2), 2.27 – 2.41 (m, 2H, CHCH_2), 5.24 – 5.35 (m, 1H, NCH), 8.93 – 8.98 (m, 1H, H_{arom}), 9.24 – 9.35 (m, 1H, H_{arom}), 9.46 – 9.59 (m, 2H, H_{arom}), 9.95 (s, 1H, $\text{NO}_2\text{CCHCCCO}$), 10.31 ppm (s, br, 1H, COCCHCCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 22.6, 26.8, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 55.7, 117.1, 122.8, 123.6, 123.9, 125.4, 125.5, 125.9, 126.6, 126.9, 127.8, 128.5, 129.2, 131.5, 132.0, 132.6, 133.6, 146.1, 147.5, 161.5, 162.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 286.1 (14760), 338.7 (31870), 348.2 (33950), 364.6 (25700), 408.8 (12030), 424.4 (28090), 451.6 nm (39010).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 472.0 (1.00), 501.2 nm (0.82).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 349 nm, $E_{349\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0186, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.12

MS (EI): m/z (%) = 690 (6) $[M + 2\text{H}]^+$, 689 (22) $[M + \text{H}]^+$, 688 (56) $[M]^+$, 508 (25) $[M + 2\text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 507 (94) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 506 (100) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 490 (22), 430 (72), 402 (), 330 (44), 111 (33).

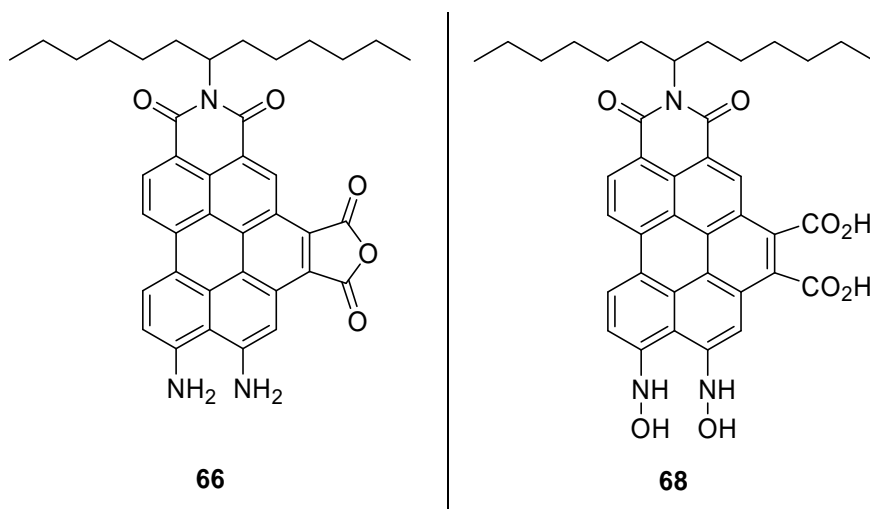
HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_9$ $[M]^+$: 687.2217
gef.: 687.2197 Δ = 0.0020

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_9$ [687.7] ber. (%): C: 68.11 H: 4.84 N: 6.11
gef. (%): C: 68.03 H: 4.82 N: 6.00

D5.3 Donorsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride

D5.3.1 9,10-Diamino-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**66**) / 9,10-Hydroxylamin-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid (**68**)

Katalytische Hydrierung mit Pd/C:



9,10-Dinitro-*N*-(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**65**, 5.00 mg, 7.27 μmol , 1.00 Äq.) wurde in THF (11.0 mL) gelöst, mit Pd/C (6.5 mol%, 500 μg , 10% Pd) versetzt und in einem Stahlautoklaven 18 h unter einer Wasserstoffdruckatmosphäre (80 bar, 23 °C) gerührt. Im Anschluss wurde der Katalysator mittels Filtration abgetrennt und das violett gefärbte Filtrat bei Raumtemperatur im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt auf diese Weise ein Gemisch der Verbindungen **66** und **68** als rotvioletten Feststoff.

Ausbeute: 4.50 mg

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 10:1): 0.10 – 0.79

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3611.0 (w), 3325.8.0 (br), 3201.0 (br), 2955.4 (s), 2923.4 (vs), 2854.4 (s), 1827.9 (w), 1765.2 (w), 1696.3 (s), 1654.2 (s), 1604.9 (s), 1591.9 (s), 1579.7 (s), 1457.7 (m), 1418.8 (s), 1361.4 (m), 1332.8 (m), 1260.1 (vs), 1200.9 (vs), 1172.8 (m), 1092.9 (m), 1019.3 (vs), 907.6 (m), 862 (m), 802.5 (vs), 737.3 cm^{-1} (m).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 530.2 nm.

UV/Vis (EtOH): λ_{max} (E_{rel}) = 542.0 nm.

UV/Vis (Toluol): λ_{max} (E_{rel}) = 500.0 nm.

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 589.6 nm

Fluoreszenz (EtOH): λ_{max} (I_{rel}) = 620.7 nm

Fluoreszenz (Toluol): λ_{max} (I_{rel}) = 569.3 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 500 nm, $E_{500\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0068, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.39$

MS (EI): m/z (%) = 678 (19) $[M^a]^+$, 677 (48) $[M^a\text{-H}]^+$, 628 (3) $[M^b]^+$, 627 (8) $[M^b\text{-H}]^+$, 496 (28) $[M^a\text{-C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 495 (57) $[M^a\text{-H-C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 446 (10) $[M^b\text{-C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 445 (16) $[M^b\text{-H-C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 423 (22), 207 (21), 182 (55), 41 (100).

^a Dihydroxylamin **68**

^b Diamin **66**

Diamin **66**:

HRMS (EI):	ber.: $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_5$ $[M]^+$:	627.2683	
	gef.:	627.2733	$\Delta = 0.0050$

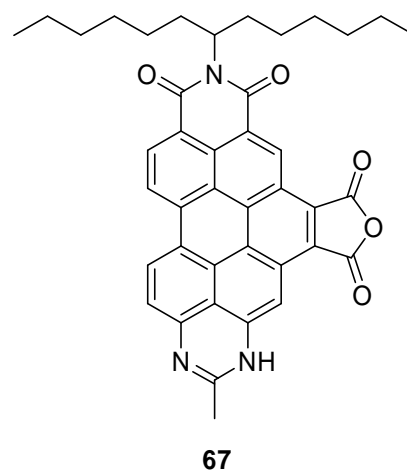
Dihydroxylamin **68**:

HRMS (EI):	ber.: $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_8$ $[M]^+$:	677.2737	
	gef.:	677.2790	$\Delta = 0.0053$

D5.3.2 Amidinsubstituiertes Benzoperylenmonoimidmonoanhydrid **67**

Bechamp-Reduktion:

Eine Suspension von Eisenpulver (34.9 mg, 624 μmol , 7.40 Äq) in EtOH (15.0 mL) wurde unter Lichtausschluss mit 9,10-Dinitro-*N*-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**65**, 58.0 mg, 84.3 μmol , 1.00 Äq.) und konzentrierter wässriger HCl-Lösung (37%, 1.20 mL, 14.4 mmol, 171 Äq.) versetzt und 1 h auf unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss neutralisierte man die rote Reaktionsmischung mit wässriger KOH-Lösung (25%, 2.10 mL, 14.4 mmol, 171 Äq.) wobei



ein Farbumschlag nach Rotviolett zu erkennen war. Der entstandene Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt, das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit und 1h bei 80 °C getrocknet. Das rotviolette Rohprodukt wurde unter Lichtausschluss säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt, wobei ein gelb-grün fluoreszierender Vorlauf abgetrennt werden konnte. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (10:1) als intensiv rot fluoreszierende Bande. Durch anschließende Umstellung des Laufmittels auf EtOH konnten weitere signifikante Mengen Produkt eluiert werden. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit Pentan gefällt. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert und mehrmals mit *n*-Pentan und warmen bidestillierten Wasser gewaschen. Nach dreitägigem Trocknen im Vakuum bei 70 °C erhielt man **67** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 29.0 mg (**67**, 44.5 μmol , 53 %)

R_f (Kieselgel, EtOH): 0.11- 0.89

Schmelzpunkt: > 100 °C Zers.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3335.0 (w), 2954.3 (s), 2921.6 (vs), 2851.3 (s), 2360.0 (m), 2336.7 (m), 1828.9 (w), 1760.0 (w), 1688.9 (s), 1652.1 (s), 1607.9 (s), 1581.8 (vs), 1571.6 (vs), 1456.7 (s), 1377.5 (s), 1350.4 (m), 1297.8 (m), 1259.9 (vs), 1172.8 (m), 1144.2 (w), 1092.9 (vs), 1017.8 (vs), 862 (w), 801.4 (vs), 757.5 (m), 667.5 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 0.78 - 0.91 (m, 6H, CH_3), 1.07 - 1.36 (m, 19H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{NCCCH}_3$), 1.85 - 2.08 (m, 2H, CHCH_2), 2.21 - 2.48 (m, 2H, CHCH_2), 5.23 - 5.38 (m, 1H, NCH), 8.28 - 8.40 (m, 1H, H_{arom}), 8.53 - 8.82 (m, 1H, H_{arom}), 8.85 - 9.01 (m, 1H, H_{arom}), 9.17 - 9.32 (m, 1H, H_{arom}), 9.34 - 9.46 (m, 1H, H_{arom}), 9.70 ppm (s, br, 1H, COCCHCCCO).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 370.4 (0.64), 551.8 nm (1.00).

UV/Vis (EtOH): λ_{max} (E_{rel}) = 370.7 (0.58), 565.6 nm (1.00).

UV/Vis (Toluol): λ_{max} (E_{rel}) = 530.0 nm.

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 591.2 nm

Fluoreszenz (EtOH): λ_{max} (I_{rel}) = 620.4 nm

Fluoreszenz (Toluol): λ_{max} (I_{rel}) = 563.4 (1.00), 612.0 nm (0.77).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 510$ nm, $E_{510\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0217$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.51$

MS (FAB^+): m/z (%) = 652 (100) $[M]^+$, 516 (50), 470 (100) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 444 (18), 398 (89).

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 652 (100) $[M]^+$, 628 (98)*, 470 (38) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 446 (31).

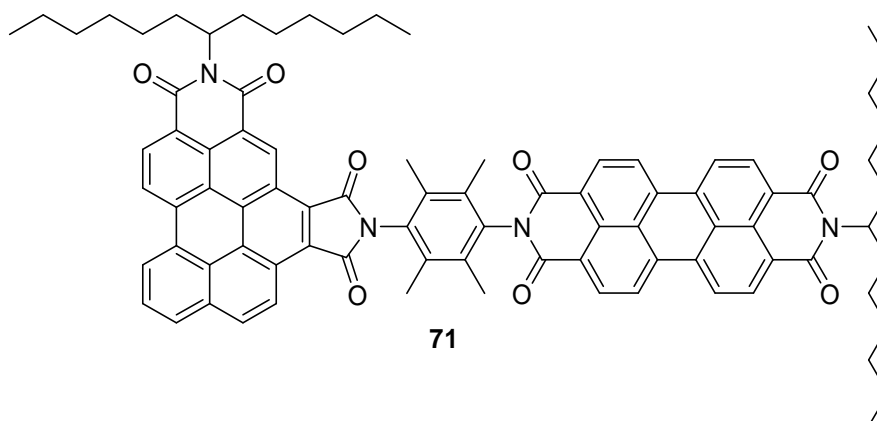
* Molekülpeak des Diamins **66**

HRMS (FAB^+): ber.: $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{O}_5$ $[M + \text{H}]^+$: 652.2811

gef.: 652.2824 $\Delta = 0.0013$

D6 Bichromophore auf Basis angularer Benzoperylenbisimide

D6.1 *N*²-(1-Hexylheptyl)-*N*¹-[*N*-(1-hexylheptyl)-*N*'-(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**71**)



N-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 55.4 mg, 92.7 μmol, 1.00 Äq.) und *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**70**, 100 mg, 139 μmol, 1.50 Äq.) wurden in Chinolin (3.00 mL) gelöst und 4 h in einer Mikrowellenapparatur erhitzt (210 °C, 200W, 2.00 Bar). Anschließend goß man den Reaktionsansatz auf 2 M HCl (250 mL). Daraufhin wurde so lange mit CHCl₃ extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien, wusch diese mit 2 M HCl (3 · 150 mL) und extrahierte erneut mit CHCl₃. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Gemisch aus CHCl₃/EtOH (50:1) aufgereinigt. Die Produktfraktion erscheint nach einem gelben, schwach fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande, welche ein weiteres Mal säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Gemisch aus CHCl₃/EtOH (100:1) gereinigt wurde. Das Produkt löst man in wenig CHCl₃ aufgenommen und fällt mit MeOH aus. Man erhielt so den Bichromophor **71** als rotes Pulver.

Ausbeute: 64.0 mg (**71**, 49.2 μmol, 53 %)

Schmelzpunkt: 317 - 321 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.18

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074.2 (w), 2953.9 (s), 2921.7 (vs), 2852.6 (vs), 1714.9 (m), 1660.0 (m), 1632.2 (m), 1593.4 (m), 1461.0 (s), 1404.5 (m), 1377.2 (m), 1340.0 (m), 1260.6 (m), 1097.0 (m), 1023.5 (m), 967.5 (w), 808.6 (s), 767.3 (w), 746.7 (m), 721.7 (m), 696.2 (m), 658.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.74 - 0.78 (m, 12H, CH_2CH_3), 1.11 - 1.24 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.77 - 1.85 (m, 2H, CHCH_2), 1.86 - 1.94 (m, 2H, CHCH_2), 2.14 (s, 6H, CCH_3), 2.17 - 2.23 (m, 2H, CHCH_2), 2.26 (s, 6H, CCH_3), 2.28 - 2.37 (m, 2H, CHCH_2), 5.10 - 5.16 (m, 1H, NCH), 5.23 - 5.31 (m, 1H, NCH), 8.21 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, H_{arom}), 8.40 - 8.44 (m, 2H, H_{arom}), 8.62 - 8.68 (m, 5H, H_{arom}), 8.74 - 8.78 (m, 2H, H_{arom}), 8.96 - 9.05 (m, 2H, H_{arom}), 9.16 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, H_{arom}), 9.17 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, H_{arom}), 9.41 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, H_{arom}), 10.43 ppm (br.d, $^3J = 20.4$ Hz, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 15.4, 15.9, 22.6, 22.7, 26.9, 27.0, 29.2, 29.3, 29.5, 31.7, 31.8, 31.9, 32.4, 54.8, 55.0, 122.1, 122.9, 123.2, 123.3, 123.4, 123.7, 124.0, 124.9, 125.3, 126.5, 126.8, 127.1, 127.2, 128.5, 128.8, 129.6, 130.1, 130.2, 130.5, 132.0, 132.1, 132.3, 132.4, 132.8, 134.3, 134.4, 134.8, 135.3, 162.8, 168.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 261.6 (67340), 350.4 (34560), 366.4 (61880), 438.8 (34560), 456.0 (34710), 491.0 (63800), 527.8 nm (99690).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 535.9 (1.00), 578.7 (0.51), 628.7 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, $E_{350\text{nm} / 1\text{cm}} = 0.0041$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.97$

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490\text{nm} / 1\text{cm}} = 0.0076$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.99$

MS (FAB $^+$): m/z (%) = 1301 (0.5) [$M + \text{H}$] $^+$, 1300 (1) [M] $^+$, 1299 (1) [$M - \text{H}$] $^+$, 1298 (1) [$M - 2\text{H}$] $^+$, 1119 (0.5) [$M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 1118 (1) [$M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 1117 (0.5) [$M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$,

937 (0.5) $[M + H - 2 \cdot C_{13}H_{26}]^+$, 936 (1) $[M - 2 \cdot C_{13}H_{26}]^+$, 935 (1) $[M - H - 2 \cdot C_{13}H_{26}]^+$, 934 (0.6) $[M - 2H - 2 \cdot C_{13}H_{26}]^+$, 664 (2), 545 (2), 465 (27), 198 (100), 69 (66), 55 (93).

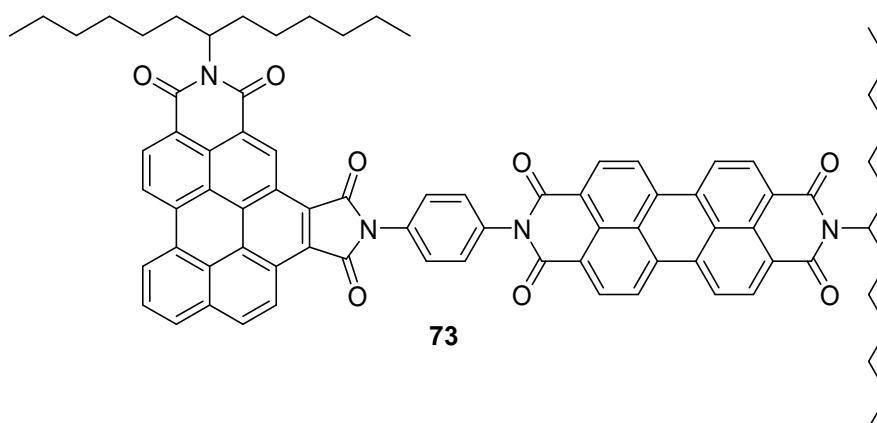
HRMS (EI): ber.: $C_{86}H_{82}N_4O_8$ $[M+H]^+$: 1299.6211

gef.: 1299.6190 $\Delta = 0.0021$

$C_{86}H_{82}N_4O_8$ [1299.6] ber. (%): C: 79.48 H: 6.36 N: 4.31

gef. (%): C: 78.50 H: 6.34 N: 4.14

D6.2 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(phen-4-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (73)



Das Amin **33** (20.0 mg, 29.1 μmol , 1.50 Äq.) und N -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**, 11.0 mg, 19.3 μmol , 1.00 Äq.) wurden in Chinolin (1.00 mL) gelöst und in einer Mikrowellenapparatur (200 W, 210 °C, 18 h, 3.00 bar) erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde in CHCl_3 (30.0 mL) aufgenommen und mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde so lange mit CHCl_3 gewaschen bis sie farblos erschien. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel (43 – 60 μm) mit CHCl_3 gereinigt. Das Produkt **73** eluierte als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 17.0 mg (**73**, 13.8 μmol , 71 %).

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1): 0.20

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957.3 (s), 2922.7 (vs), 2853.1 (s), 2359.0 (w), 2338.0 (w), 1767.3 (m), 1711.0 (vs), 1657.1 (vs), 1603.7 (m), 1592.8 (s), 1577.1 (m), 1456.4 (m), 1403.6 (s), 1375.0 (m), 1352.5 (m), 1339.5 (vs), 1325.3 (m), 1259.1 (vs), 1175.6 (w), 1161.6 (w), 1092.2 (vs), 1017.2 (vs), 943.5 (w), 838.4 (m), 809.5 (vs), 797.9 (vs), 765.2 (s), 743.9 (s), 667.0 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 – 0.92 (m, 12H, CH₃), 1.16 – 1.39 (m, 32H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75 – 1.82 (m, 2H, NCHCH₂), 1.86 – 1.93 (m, 2H, NCHCH₂), 1.94 – 2.02 (m, 2H, NCHCH₂), 2.31 – 2.40 (m, 2H, NCHCH₂), 5.28 – 5.40 (m, 2H, NCH(CH₂)₂), 6.71 – 6.82 (m, 2H, H_{phenyl}), 7.52 – 7.68 (m, 2H, H_{phenyl}), 7.92 – 8.00 (m, 1H, H_{arom}), 8.21 – 8.25 (m, 1H, H_{arom}), 8.28 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, CHCHCH), 8.43 (d, ³J = 9.2 Hz, 1H, H_{arom}), 8.47 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H, H_{arom}), 8.54 – 8.72 (m, 3H, H_{arom}), 8.75 – 8.82 (m, 1H, H_{arom}), 9.00 – 9.13 (m, 2H, H_{arom}), 9.14 – 9.20 (m, 1H, H_{arom}), 9.23 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, H_{arom}), 9.35 – 9.47 (m, 2H, H_{arom}), 10.38 ppm (s, br, 1H, CCHCCO).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 29.3, 29.7, 31.9, 54.1, 121.9, 123.5, 125.2, 127.0, 128.3, 130.1, 131.8 ppm.*

*Aufgrund schlechter Löslichkeit sind keine weiteren Signale sichtbar.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 314.6 (60680), 351.2 (40790), 368.0 (69640), 439.8 (40790), 490.6 (65660), 527.4 nm (99480).

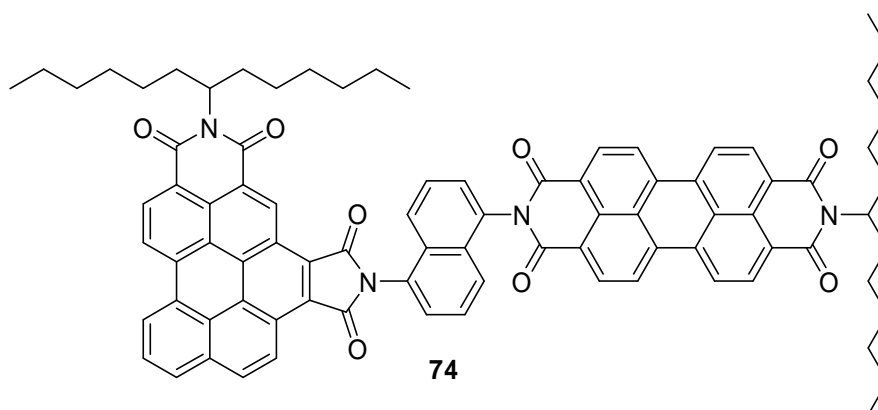
Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 533.6 (1.00), 574.8 (0.49), 625.4 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 351$ nm $E_{351 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0041$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.97$) $\Phi = 1.00$, ($\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0067$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.99$) $\Phi = 1.00$

MS (FAB⁺): m/z (%) = 1244 (0.4) [$M + H$]⁺, 1243 (0.4) [M]⁺, 1061 (0.5) [$M - C_{13}H_{26}$]⁺, 878 (1) [$M - 2 \times C_{13}H_{26}$]⁺, 689 (1.5), 639 (0.9).

HRMS (FAB⁺): ber.: C₈₂H₇₅N₄O₈ [M+H]⁺: 1243.5585
 gef.: 1243.5593 Δ = 0.0008

D6.3 *N*²-(1-Hexylheptyl)-*N*¹-[*N*-(1-hexylheptyl)-*N*'-(naphth-5-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (74)



N-(1-Hexylheptyl)-*N*'-(5-amino-1-naphthyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) **37** (83.0 mg, 113 μ mol, 1.50 Äq.) und *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**, 43.0 mg, 74.9 μ mol, 1.00 Äq.) wurden in Chinolin (2.00 mL) gelöst und 18 h in einer Mikrowellenapparatur (200 W, 230 °C, 1.00 bar) erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde in CHCl₃ (30.0 mL) aufgenommen und mit einer wässrigen 2 M HCl-Lösung (2 M, 100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde solange mit CHCl₃ extrahiert bis sie farblos erschien. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt dreimal säulenchromatographisch an Kieselgel (43 – 63 μ m) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃/Isohexan (3:1) aufgereinigt. Das Produkt **73** eluierte dabei als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande. Zur Reinstisolation wurde ein Teil des erhaltenen Produkts einer präparativen Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel unterzogen (DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄).

Ausbeute: 22.5 mg (**73**, 17.4 μ mol, 23 %).

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.15

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071.1 (w), 2954.6 (s), 1924.8 (vs), 2854.5 (s), 2358.8 (w), 2335.8 (w), 1770.4 (m), 1714.9 (vs), 1701.9 (vs), 1660.4 (vs), 1625.6 (w), 1603.1 (m), 1593.1 (s), 1577.7 (m), 1510.0 (w), 1456.0 (m), 1415.1 (m), 1403.7 (s), 1366.4 (s), 1352.5 (s), 1339.8 (vs), 1324.4 (s), 1259.5 (s), 1203.2 (w), 1175.4 (w), 1103.0 (s), 1019.6 (s), 839.0 (m), 809.8 (vs), 765.1 (m), 746.0 (m), 664.9 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CHCl_3): δ = 0.81 – 0.93 (m, 12H, CH_3), 1.19 – 1.37 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.88 – 2.03 (m, 4H, NCHCH_2), 2.25 – 2.40 (m, 4H, NCHCH_2), 5.22 (ddd, $^3J = 5.8\text{Hz}$, $^3J = 9.3\text{Hz}$, $^3J = 15.4\text{Hz}$, 1H, NCH), 5.30 – 5.38 (m, 1H, NCH), 7.56 – 7.61 (m, 1H, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 7.63 (d, $^3J = 7.7\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 7.66 – 7.70 (m, 1H, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 7.73 (d, $^3J = 7.7\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 7.88 (d, $^3J = 8.90\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 8.03 (d, $^3J = 8.7\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{naphthyl}}$), 8.30 (t, $^3J = 7.7\text{Hz}$, 1H, H_{arom}), 8.50 (t, $^3J = 7.7\text{Hz}$, 2H, H_{arom}), 8.56 – 8.71 (m, 5H, H_{arom}), 8.79 (d, $^3J = 7.7\text{Hz}$, 1H, H_{arom}), 8.80 (d, $^3J = 7.5\text{Hz}$, 1H, H_{arom}), 9.05 – 9.17 (m, 2H, H_{arom}), 9.27 (d, $^3J = 8.1\text{Hz}$, 2H, H_{arom}), 9.48 (d, $^3J = 9.0\text{Hz}$, 1H, H_{arom}), 10.40 – 10.52 ppm (br, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 31.9, 54.7, 55.0, 121.7, 121.8, 121.9, 122.0, 122.1, 122.2, 126.6, 126.8, 127.0, 127.3, 128.1, 130.0, 132.1, 132.9, 164.7, 166.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 347.8 (32130), 365.4 (47830), 411.8 (16420), 435.6 (25700), 453.0 (24990), 489.2 (46400), 527.2 nm (71390).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536.6 (1.00), 580.7 (0.49), 631.7 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 350 nm, $E_{350\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0039, Referenz **71** mit Φ = 0.97) Φ = 0.99

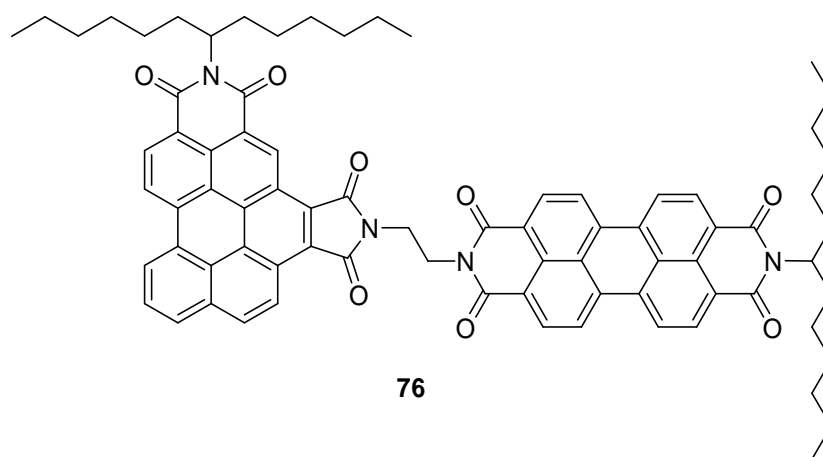
(CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0057, Referenz **71** mit Φ = 0.99) Φ = 1.00

MS (FAB^+): m/z (%) = 1295 (35) $[M + \text{H}]^+$, 1294 (30) $[M]^+$, 1113 (8) $[M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1112 (20) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1111 (37) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 931 (13) $[M + \text{H} - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 930 (25) $[M - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 929 (45) $[M - \text{H} - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 541 (7).

HRMS (FAB⁺): ber.: C₈₆H₇₇N₄O₈ [*M* + H]⁺ : 1293.5741
 gef.: 1293.5748 Δ = 0.0007

C₈₆H₇₆N₄O₈ [1293.5] ber. (%): C: 79.85 H: 5.92 N: 4.11
 gef. (%): C: 77.52 H: 6.03 N: 4.33

D6.4 *N*²-(1-Hexylheptyl)-*N*^I-[*N*-(1-hexylheptyl)-*N*'-(ethyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (76)



Das Amin **32** (30.0 mg, 46.9 μmol, 1.50 Äq.) und *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**, 18.0 mg, 31.3 μmol, 1.00 Äq.) wurden in Chinolin (1.00 mL) gelöst und 4 h in einer Mikrowellenapparatur (200 W, 210 °C, 1.00 bar) erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde in CHCl₃ (30.0 mL) aufgenommen und mit einer wässrigen 2 M HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde solange mit CHCl₃ extrahiert bis sie farblos erschien. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt dreimal säulenchromatographisch an Kieselgel (43 – 63 μm) aufgereinigt. Zunächst wurde CHCl₃, danach ein Laufmittelgemisch aus CHCl₃/Isohexan (3:1) und zuletzt wurde erneut CHCl₃ als Laufmittel verwendet. Das Produkt eluierte dabei jeweils als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 14.0 mg (**76**, 11.7 μmol, 37 %).

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.27

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2959.8$ (s), 2921.7 (vs), 2852.1 (s), 2359.1 (8w), 2337.9 (w), 1762.4 (w), 1698.1 (vs), 1658.6 (vs), 1603.6 (m), 1594.1 (s), 1577.7 (w), 1438.4 (w), 1402.3 (m), 1378.2 (m), 1343.1 (s), 1322.3 (s), 1258.8 (vs), 1092.2 (vs), 1016.6 (vs), 840.2 (m), 808.9 (vs), 797.2 (vs), 766.4 (m), 745.2 (s), 703.1 (w), 666.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CHCl_3): $\delta = 0.73 - 0.91$ (m, 12H, CH_3), 1.12 – 1.44 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.74 – 1.83 (m, 2H, NCHCH_2), 1.84 – 1.97 (m, 2H, NCHCH_2), 2.16 – 2.27 (m, 2H, NCHCH_2), 2.28 – 2.45 (m, 2H, NCHCH_2), 3.54 – 3.74 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.96 – 4.10 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 5.34 – 5.52 (m, 2H, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 7.75 – 7.82 (m, 1H, H_{arom}), 7.89 – 7.94 (m, 1H, H_{arom}), 7.95 – 8.00 (m, 1H, H_{arom}), 8.01 – 8.08 (m, 1H, H_{arom}), 8.09 – 8.15 (m, 1H, H_{arom}), 8.19 – 8.28 (m, 1H, H_{arom}), 8.29 – 8.55 (m, 3H, H_{arom}), 8.56 – 8.70 (m, 2H, H_{arom}), 8.71 – 8.76 (m, 1H, H_{arom}), 8.98 – 9.29 (m, 3H, H_{arom}), 10.16 ppm (s, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 29.4, 29.6, 29.9, 31.9, 36.1, 39.3, 65.9, 70.6, 115.0, 123.2, 124.1, 130.9$ ppm.

*Aufgrund schlechter Löslichkeit sind keine weiteren Signale sichtbar.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 349.8 (0.36), 364.6 (0.66), 436.6 (0.40), 452.0 (0.38), 490.6 (0.62), 528.0 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.8 (1.00), 576.2 (0.54), 623.6 nm (0.14).

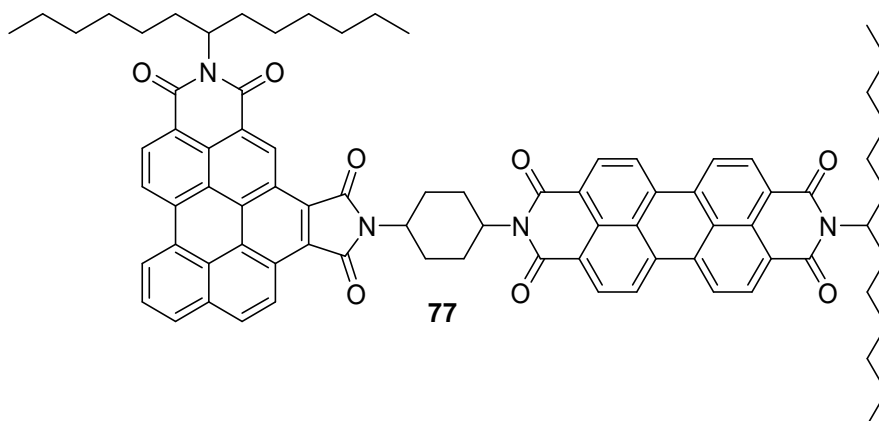
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, $E_{350\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0039$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.97$) $\Phi = 1.00$, ($\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm $E_{491\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0066$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.99$) $\Phi = 1.00$

MS (FAB^+): m/z (%) = 1197 (0.1) $[M + 2H]^+$, 1196 (0.2) $[M + H]^+$, 1012 (0.1) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 832 (0.3) $[M + H - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 727 (0.3), 460 (4).

HRMS (FAB^+): ber.: $\text{C}_{78}\text{H}_{75}\text{N}_4\text{O}_8$ $[M + H]^+$: 1195.5585
gef.: 1195.5570 $\Delta = 0.0015$

C₇₈H₇₄N₄O₈ [1195.4] ber. (%):	C: 78.37	H: 6.24	N: 4.69
gef. (%):	C: 77.80	H: 6.23	N: 4.49

D6.5 ***N*²-(1-Hexylheptyl)-*N*¹-[*N*-(1-hexylheptyl)-*N*'-(cyclohexyl-4-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**77**)**



N-(1-Hexylheptyl)-*N*'-(4-aminocyclohexyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) **36** (100 mg, 147 μmol, 1.50 Äq.) und *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**, 56.0 mg, 98.2 mmol, 1.00 Äq.) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat wurden mit Imidazol (3.00 g) versetzt und 6 h bei 160 °C erhitzt. Anschließend wurde dem noch warmen Reaktionsansatz Ethanol (10.0 mL) zugefügt. Nach dem Erkalten gab man zu dem Reaktionsansatz 2 M HCl (1:1, 250 mL) hinzu. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl₃ mehrmals extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man mit 2 M HCl (3 · 150 mL) und extrahierte nochmals mit CHCl₃, bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃/Isohexan (3:1) aufgereinigt, wodurch neben kleinen Mengen von **77** vor allem diverse Verunreinigungen als Vorläufe abgetrennt werden konnten. Der Großteil des Produkts **77** sammelte sich am Säuleneingang. Dieser wurde separat isoliert und 1h unter Rückfluss mit CHCl₃/EtOH (100:1) extrahiert. Der Extrakt wurde im Vakuum von den Lösemitteln befreit und säulenchromatographisch über Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl₃ aufgereinigt. Dabei konnte das Produkt **77** als intensiv rot-

orange fluoreszierende Bande intensiv eluiert werden. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum und Trocknen erhielt man **77** als roten Feststoff.

Ausbeute: 21.0 mg (**77**, 16.8 μmol , 17 %).

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.68

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.5 (s), 2920.5 (vs), 2850.6 (s), 2358.9 (vs), 2338.6 (s), 1733.6 (w), 1699.9 (m), 1683.9 (w), 1659.0 (s), 1653.0 (s), 1634.8 (s), 1575.5 (s), 1558.8 (m), 1539 (w), 1505.8 (m), 1464.6 (s), 1456.1 (s), 1367.5 (s), 1260.8 (m), 1186.9 (w), 1078.9 (w), 1010.6 (s), 847.5 (s), 809.6 (s), 725.0. (w), 661.3 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CHCl_3): 0.78 – 0.93 (m, 12H, CH_3), 1.15 – 1.41 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.68 – 2.04 (m, 12H, $\text{NCHCH}_2 + \text{CH}_2_{\text{cyclohexyl}}$), 2.21 – 2.39 (m, 4H, NCHCH_2), 2.36 – 2.47 (m, 2H, NCHCH_2), 3.61 – 3.68 (m, 1H, CHCH_2), 3.99 – 4.07 (m, 1H, CHCH_2), 5.21 – 5.27 (m, 2H, NCH), 7.50 – 7.55 (m, 1H, H_{arom}), 7.68 – 7.72 (m, 1H, H_{arom}), 7.92 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H_{arom}), 7.08 – 8.14 (m, 1H, H_{arom}), 8.25 – 8.33 (m, 1H, H_{arom}), 8.34 – 8.39 (m, 1H, H_{arom}), 8.44 – 8.51 (m, 1H, H_{arom}), 8.44 – 8.51 (m, 1H, H_{arom}), 8.55 – 8.61 (m, 1H, H_{arom}), 8.63 – 8.67 (m, 1H, H_{arom}), 8.70 – 8.74 (m, 1H, H_{arom}), 8.84 – 8.87 (m, 1H, H_{arom}), 8.84 – 8.87 (m, 1H, H_{arom}), 8.89 – 8.92 (m, 1H, H_{arom}), 9.06 – 9.10 (m, 1H, H_{arom}), 9.28 – 9.32 (m, 1H, H_{arom}), 9.35 – 9.38 (m, 1H, H_{arom}), 9.75 ppm (s, 1H, CCHCCO).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 261.0 (0.65), 347.0 (0.33), 364.2 (0.61), 435.6 (0.36), 451.2 (0.36), 488.2 (0.62), 526.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.6 (1.00), 577.3 (0.50), 627.9 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $E_{350\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0043$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.97$) $\Phi = 1.00$

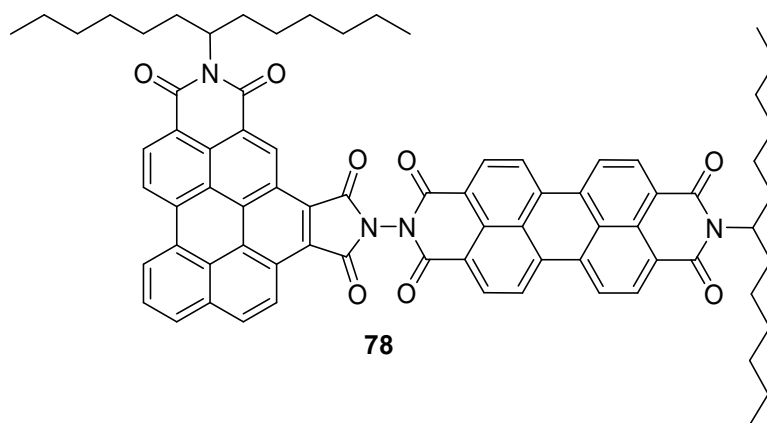
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0090$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.99$) $\Phi = 1.00$

MS (EI): m/z (%) = 1252 (0.8) $[M + 2H]^+$, 1251 (1.0) $[M + H]^+$, 1250 (0.1) $[M]^+$, 1069 (2) $[M + H - C_{13}H_{26}]^+$, 1068 (2) $[M - C_{13}H_{26}]^+$, 887 (0.7) $[M + H - 2 \times C_{13}H_{26}]^+$, 886 (2) $[M + H - 2 \times C_{13}H_{26}]^+$, 885 (3) $[M - H - 2 \times C_{13}H_{26}]^+$.

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 1250 (58) $[M]^+$, 1249 (68) $[M - H]^+$, 1248 (67) $[M - 2H]^+$, 1068 (18) $[M - C_{13}H_{26}]^+$, 1066 (35) $[M - 2H - C_{13}H_{26}]^+$, 884 (2) $[M - 2H - 2 \times C_{13}H_{26}]^+$.

HRMS (EI):	ber.: $C_{69}H_{54}N_4O_8$ $[M - C_{13}H_{26}]^+$:	1066.3942	
	gef.:	1066.3986	$\Delta = 0.0044$
	ber.: $C_{56}H_{29}N_4O_8$ $[M + H - 2 \times C_{13}H_{26}]^+$:	885.2026	
	gef.:	885.1985	$\Delta = 0.0041$

D6.6 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (78)



Das Amin **34** (21.0 mg, 34.3 μ mol, 1.50 Äq.) und N -(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**, 13.0 mg, 22.9 μ mol, 1.00 Äq.) wurden in Chinolin (1.1 ml) gelöst und in einer Mikrowellenapparatur (200 W, 210 °C, 3.00 bar) 4 h erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in $CHCl_3$ (30 mL) aufgenommen und mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde solange mit Chloroform extrahiert bis sie farblos erschien. Das Lösemittel von den vereinigten organischen Phasen

wurde entfernt und das Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch aufgereinigt. Eine Vorreinigung gelang zunächst an Kieselgel (63 – 200 μm) mit CHCl_3 . Im Anschluss wurde das noch leicht verunreinigte Produkt über Kieselgel (40 – 63 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Isohexan (3:1) chromatographiert. Das Produkt eluierte als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 12.0 mg (**78**, 10.3 μmol , 46 %)

Schmelzpunkt: > 250 $^{\circ}\text{C}$

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.33

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.6 (m), 2922.6 (s), 2853.7 (m), 2358.7 (w), 2337.9 (w), 1785.9 (w), 1739.4 (s), 1722.4 (s), 1698.8 (vs), 1658.9 (vs), 1591.9 (vs), 1577.8 (s), 1455.6 (w), 1403.1 (s), 1353.3 (m), 1322.9 (vs), 1290.4 (m), 1259.3 (s), 1250.4 (s), 1205.4 (m), 1171.0 (m), 1101.4 (s), 1018.9 (s), 964.0 (m), 840.1 (m), 809.0 (vs), 799.6 (vs), 765.0 (s), 753.0 (s), 737.8 (s), 667.5 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.79 – 0.91 (m, 12H, CH_3), 1.21 – 1.50 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.89 – 1.99 (m, 2H, NCHCH_2), 2.03 – 2.12 (m, 2H, NCHCH_2), 2.24 – 2.35 (m, 2H, NCHCH_2), 2.36 – 2.47 (m, 2H, NCHCH_2), 5.17 – 5.25 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 5.27 – 5.37 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 7.89 – 8.12 (m, 2H, H_{arom}), 8.20 – 8.34 (m, 2H, H_{arom}), 8.37 – 8.54 (m, 3H, H_{arom}), 8.57 – 8.83 (m, 5H, H_{arom}), 8.85 – 9.05 (m, 3H, H_{arom}), 9.66 ppm (s, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 22.6, 27.1, 27.3, 29.3, 29.4, 29.7, 31.8, 31.9, 32.4, 54.9, 55.0, 110.7, 122.1, 122.6, 126.7, 129.1, 130.2, 132.6, 133.6, 160.6, 163.9, 164.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 261.0 (58540), 350.8 (32460), 366.4 (56790), 438.2 (32690), 459.2 (29240), 492.8 (59560), 528.6 nm (89160).

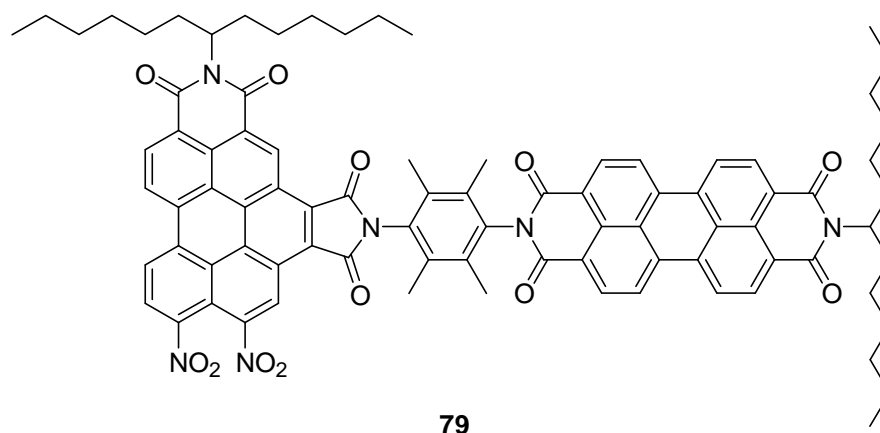
Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 537.8 (1.00), 578.2 (0.49), 629.1 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$, $E_{351 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0105$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.97$) $\Phi = 1.00$, ($\lambda_{\text{exc}} = 493$, $E_{493 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0196$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.99$) $\Phi = 1.00$

MS (FAB^+): m/z (%) = 1168 (1.4) $[M + \text{H}]^+$, 1167 (1.4) $[M]^+$, 985 (4) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 827 (3), 803 (4) $[M - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 755 (9), 741 (3), 715(3).

HRMS (FAB^+): ber.: $\text{C}_{76}\text{H}_{71}\text{N}_4\text{O}_8$ $[M + \text{H}]^+$: 1167.5272
gef.: 1167.5292 $\Delta = 0.0020$

D6.7 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)] {9,10-dinitrobenzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)} (**79**)



9,10-Dinitro- N -(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**65**, 141 mg, 205 μmol , 1.00 Äq.) und N -(1-Hexylheptyl)- N' -(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**70**, 162 mg, 225 μmol , 1.10 Äq.) wurden in CHCl_3 (13.0 mL) gelöst, mit DCC (217 mg, 1.05 mmol, 5.12 Äq.) und TFA (3 Tropfen) versetzt. Man ließ die Reaktionslösung 5 h bei 100 °C rühren und goß den Reaktionsansatz anschließend auf 2 M HCl (100 mL). Daraufhin wurde so lange mit CHCl_3 extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Danach wusch man die organische Phasen mit 2 M HCl ($3 \cdot 150 \text{ mL}$) und extrahierte erneut mit CHCl_3 . Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt. Die Produktfraktion erscheint nach einem gelben, schwach

fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande, welche ein weiteres Mal säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und Isohexan (3:1) gereinigt wurde. Das Produkt löst man in wenig CHCl_3 aufgenommen und fällt mit MeOH aus. Man erhielt so den Bichromophor **79** als roten Feststoff.

Ausbeute: 54.0 mg (**79**, 39.0 μmol , 19 %)

Schmelzpunkt: > 250 $^{\circ}\text{C}$

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.16

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957.4 (s), 2920.7 (vs), 2851.3 (s), 1772.0 (w), 1706.4 (vs), 1697.2 (vs), 1658.3 (vs), 1592.5 (vs), 1577.8 (s), 1542.1 (s), 1520.3 (m), 1457.0 (m), 1404.1 (s), 1354.2 (s), 1337.9 (vs), 1324.7 (vs), 1256.5 (vs), 1206.4 (w), 1174.4 (m), 1096.0 (s), 1015.3 (vs), 963.5 (m), 864.4 (m), 853.0 (m), 810.8 (vs), 798.5 (vs), 756.8 (vs), 747.5 (vs), 701.0 (m), 661.1 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (t, 3J = 6.4 Hz, 6H, CH_2CH_3), 0.88 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.20 – 1.38 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.86 - 2.02 (m, 4H, CHCH_2), 2.17 - 2.39 (m, 4H, CHCH_2), 2.21 (s, 6H, CCH_3), 2.28 (s, 6H, CCH_3), 5.17 - 5.23 (m, 1H, NCH), 5.30 - 5.35 (m, 1H, NCH), 9.22 - 9.31 (m, 1H, H_{arom}), 8.67 - 8.78 (m, 6H, H_{arom}), 8.83 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H, H_{arom}), 8.94 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, H_{arom}), 9.50 (d, 3J = 8.4 Hz, 1H, H_{arom}), 9.53 (d, 3J = 8.3 Hz, 1H, H_{arom}), 10.32 (s, 1H, $\text{NO}_2\text{CCHCC CO}$), 10.61 ppm (s, br, 1H, COCCHCCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.0, 14.1, 15.4, 15.9, 19.7, 22.7, 23.2, 24.5, 26.7, 26.9, 27.0, 28.9, 29.4, 29.5, 30.0, 30.1, 31.9, 32.4, 32.6, 32.7, 33.7, 37.1, 37.4, 54.8, 55.5, 116.9, 123.1, 123.2, 123.4, 123.9, 124.8, 125.0, 125.9, 126.2, 126.5, 126.9, 127.2, 127.4, 127.6, 128.5, 129.6, 129.8, 130.3, 132.1, 133.1, 133.5, 134.0, 135.2, 135.4, 146.0, 147.3, 162.8, 162.9, 166.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 350.2 (29680), 365.2 (31710), 423.2 (26250), 450.6 (41790), 490.4 (45020), 527.4 nm (74940).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 578.2 (0.40), 629.1 nm (0.07).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 367$ nm, $E_{367\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0060$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.97$) $\Phi = 0.96$, ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0081$, Referenz **71** mit $\Phi = 0.99$) $\Phi = 0.99$

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 1390 (74) $[M]^+$, 1360 (30), 1353 (31), 1344 (29) $[M - \text{NO}_2]^+$, 1133 (11), 1017 (23), 858 (100).

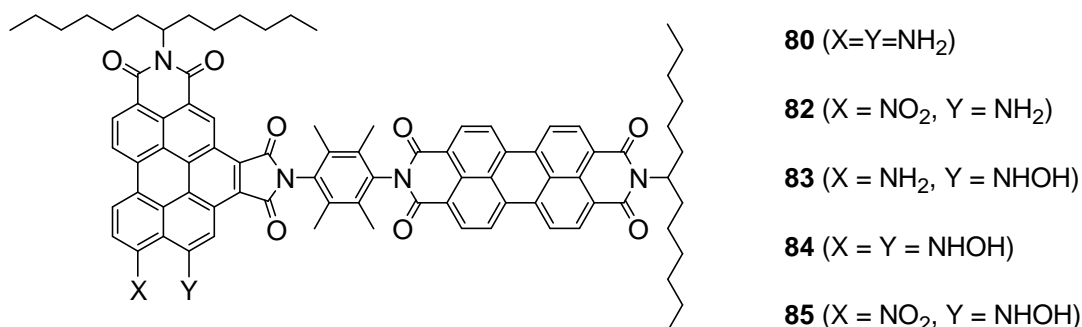
MS (FAB⁻): m/z (%) = 1390 (4) $[M]^+$, 1389 (4) $[M - \text{H}]^+$, 1375 (1), 1360 (1), 1344 (2) $[M - \text{NO}_2]^+$, 851 (35), 791 (20).

HRMS (FAB ⁻):	ber.: $\text{C}_{86}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_{12} [M]^+$:	1388.5834	
	gef.:	1388.5854	$\Delta = 0.0020$

C₈₆H₈₀N₆O₁₂ [1389.6]	ber. (%):	C: 74.33	H: 5.80	N: 6.05
	gef. (%):	C: 73.92	H: 5.23	N: 6.46

D6.8 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)] {9,10-diaminobenzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)} (80) / Amidinsubstituierter Bichromophor 81

Katalytische Hydrierung mit Pd/C:



N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]{9,10-dinitrobenzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)} (**79**, 1.70 mg, 1.22 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in THF (9.00 mL) gelöst, mit Pd/C (0.40 mg, 0.38 μ mol, 0.31 Äq., 10% Pd) versetzt und in einem Stahlautoklaven 16 h unter einer Wasserstoffatmosphäre (80 bar, 23 °C) gerührt. Im Anschluss wurde der Katalysator unter einer Ar-Atmosphäre mittels Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Man erhielt auf diese Weise einen rotvioletten Feststoff, welcher ein Gemisch der Verbindungen **80** und **82** - **85** darstellt.

Ausbeute: 1.45 mg

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3385.3 (s,br), 2957.6 (s), 2923.3 (vs), 2853.9 (s), 2360.8 (w), 2337.3 (w), 1770.0 (w), 1698.1 (vs), 1658.2 (vs), 1593.4 (s), 1577.7 (m), 1558.0 (w), 1540.0(w), 1506.3 (w), 1458.8 (m), 1433.0 (m), 1404.1 (m), 1339.9 (vs), 1259.4 (vs), 1211.0 (w), 1155.5 (w), 1094.5 (vs), 1015.8 (vs), 860.0 (m), 796.6 (s), 748.2 cm⁻¹(m).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 368.1 (0.35), 456.8 (0.32), 489.6 (0.65), 526.8 (1.00), 545.4 nm (0.20).

UV/Vis (DMF): λ_{\max} (E_{rel}) = 459.2 (0.20), 490.8 (0.61), 527.4 (1.00), 599.8 nm (0.09).

UV/Vis (Toluol): λ_{\max} (E_{rel}) = 459.4 (0.22), 491.2 (0.61), 527.6 (1.00), 540.2 (0.20) nm .

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{\max} (I_{rel}) = 585.6 (1.00), 630.4 (0.60), 709.6 nm (0.17) .

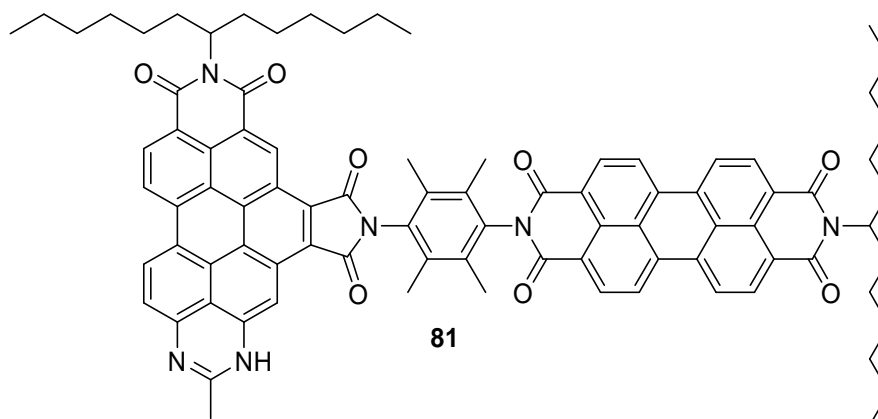
Fluoreszenz (DMF): λ_{\max} (I_{rel}) = 634.1 nm.

Fluoreszenz (Toluol): λ_{\max} (I_{rel}) = 578.6 (1.00), 624.4 (0.72), 695.5 nm (0.28).

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 1375 (25), 1360 (40), 1344 (75), 1330 (100), 1329 (85).

MS (FAB^+): m/z (%) = 1377 (2.5) [$M(\mathbf{85})$], 1360 (1.3) [$M(\mathbf{82/84})$], 1346 (2.0), [$M(\mathbf{83})$], 1330 (1.1) [$M(\mathbf{80})$]⁺

HRMS (FAB^+):	80:	ber.: $\text{C}_{86}\text{H}_{85}\text{N}_6\text{O}_8$ [$M + \text{H}$] ⁺ :	1329.6384	
		gef.:	1329.6376	$\Delta = 0.0008$
	82:	ber.: $\text{C}_{86}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_{10}$ [M] ⁺ :	1358.6092	
		gef.:	1358.6079	$\Delta = 0.0013$
	83:	ber.: $\text{C}_{86}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_9$ [M] ⁺ :	1345.6300	
		gef.:	1345.6327	$\Delta = 0.0027$
	84:	ber.: $\text{C}_{86}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_{10}$ [M] ⁺ :	1360.6249	
		gef.:	1360.6206	$\Delta = 0.0043$
	85:	ber.: $\text{C}_{86}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_{11}$ [M] ⁺ :	1374.6042	
		gef.:	1374.6030	$\Delta = 0.0012$

Bechamp-Reduktion:

Eine Suspension von Eisenpulver (2.68 mg, 48.0 μmol , 7.40 Äq) in EtOH (2.00 mL) wurde unter Lichtausschluss mit N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid)]{9,10-dinitro-benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)} (**79**, 9.00 mg, 6.48 μmol , 1.00 Äq.) und konzentrierter wässriger HCl-Lösung (37%, 0.09 mL, 1.08 mmol, 166 Äq.) versetzt und 6 h unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss neutralisierte man die rot-violette Reaktionsmischung mit wässriger KOH-Lösung (25%, 0.16 ml, 1.08 mmol, 166 Äq.). Der entstandene Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit und 1h bei 80 °C getrocknet. Das rotviolette Rohprodukt wurde säulenchromatographisch zunächst an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl_3 aufgereinigt, wobei gelb und orange fluoreszierende Vorläufe abgetrennt werden konnten. Die Elution des Produkts erfolgte mit einem Laufmittelgemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (200:1) als violette nicht fluoreszierende Bande. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum und weiterem Trocknen für 1 Tag bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss erhielt man **81** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 5.00 mg (**81**, 3.69 μmol , 57 %)

Schmelzpunkt: Zersetzung bei > 100 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1): 0.28

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3358.9$ (m), 3185.9 (w), 2954.0 (vs), 2921.9 (vs), 2851.9 (vs) 2360.0 (m), 2337.0 (m), 1752.7 (w), 1699.8 (s), 1658.3 (vs), 1630.2 (s), 1593.4 (s), 1576.0 (m), 1558.0 (w), 1538.3 (w), 1505.5 (w), 1467.6 (m), 1455.1 (m), 1402.6 (m), 1376.4 (w), 1361.1 (w), 1339.1 (s), 1271.3 (m), 1259.3 (s), 1089.7 (m), 1021.0 (m), 864.4 (w), 807.9 (s), 746.2 (w), 667.7 cm^{-1} (s).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 367.1 (0.17), 375.2 (0.16), 428.4 (0.06), 457.8 (0.20), 490.0 (0.57), 527.6 (1.00), 561.4 nm (0.21).

UV/Vis (DMF): λ_{max} (E_{rel}) = 457.8 (0.19), 490.0 (0.56), 527.6 (1.00), 598.0 nm (0.68).

UV/Vis (Toluol): λ_{max} (E_{rel}) = 457.1 (0.22), 489.5 (0.60), 527.4 (1.00), 549.3 nm (0.18).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 680.1 nm.

Fluoreszenz (DMF): λ_{max} (I_{rel}) = 614.3 nm.

Fluoreszenz (Toluol): λ_{max} (I_{rel}) = 610.5 nm.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0045$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.08$, (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 560$ nm, $E_{560\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0017$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$) $\Phi = 0.03$

MS (MALDI, Anthracen): m/z (%) = 1354 (100) $[M + H]^+$, 1328 (80)*, 990 (9) $[M + H - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 964 (4).

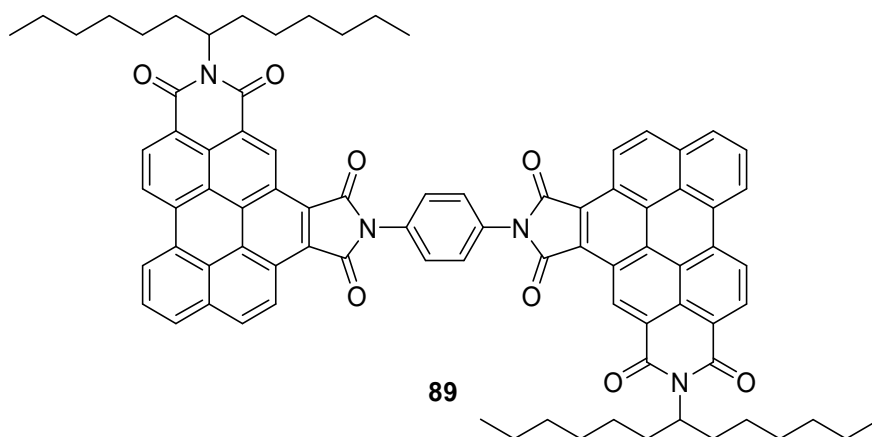
* $[M - 2H]^+$ des Diamins **80**

MS (FAB⁺): m/z (%) = 1354 (5) $[M + H]^+$, 1327 (1)*, 1172 (2) $[M + H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 990 (1) $[M + H - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$.

* $[M - 3H]^+$ des Diamins **80**

HRMS (FAB ⁺):	ber.: $\text{C}_{88}\text{H}_{85}\text{N}_6\text{O}_8$ $[M + H]^+$:	1353.6429
	gef.:	1353.6440 $\Delta = 0.0011$

D6.9 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(phen-4-yl)benzo[ghi]perylene-3,4,9,6,7-bis(dicarboximid)]benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (89**)**



N -(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 42.9 mg, 71.7 μmol , 1.00 Äq.) und N -(1-Hexylheptyl)- N' -(4-aminophenyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**33**, 74.0 mg, 107 μmol , 1.50 Äq.) wurden in Chinolin (2.00 mL) gelöst und 18 h in einer Mikrowellenapparatur erhitzt (230 °C, 200W, 2.00 Bar). Anschließend goß man den Reaktionsansatz auf 2 M HCl (250 mL). Daraufhin wurde so lange mit CHCl_3 extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien, wusch diese mit 2 M HCl ($3 \cdot 150$ mL) und extrahierte erneut mit CHCl_3 . Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 /Isohexan (3:1) aufgereinigt. Die Produktfraktion erscheint nach einem schwach fluoreszierenden Vorlauf als intensiv gelb fluoreszierende Bande. Diese wurde in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Man erhielt so **89** als gelborangen Feststoff.

Ausbeute: 4.00 mg (**89**, 19.6 μmol , 4 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3 /Isohexan 3:1): 0.48

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.5 (s), 2922.3 (vs), 2852.3 (s), 2358.4 (w), 2333.0 (w), 1766.9 (m), 1710.4 (vs), 1702.5 (vs), 1657.4 (vs), 1603.5 (s), 1578.1 (w), 1502.6 (w), 1466.2 (m), 1455.2 (m), 1444.2 (m), 1388.8 (s), 1371.8 (vs), 1323.5 (vs), 1290.5 (m), 1259.6 (vs), 1215.3 (8w), 1178.1 (w), 1094.9 (s), 1016.1 (vs), 837.8 (vs), 810.7 (vs), 798.3 (vs), 750.8 (vs), 663.9 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (t, 3J = 7.0 Hz, 12H, CH_3), 1.22 – 1.31 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35 – 1.46 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.97 – 2.05 (m, 2H, NCHCH_2), 2.33 – 2.40 (m, 2H, NCHCH_2), 5.28 – 5.34 (m, 2H, NCH), 7.43 (d, 3J = 7.0 Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.46 (d, 3J = 7.0 Hz, 2H, H_{phenyl}), 8.15 (t, 3J = 7.7 Hz, 2H, H_{arom}), 8.19 – 8.24 (m, 2H, H_{arom}), 8.31 – 8.33 (m, 1H, H_{arom}), 8.36 (d, 3J = 9.1 Hz, 1H, H_{arom}), 8.41 (d, 3J = 7.5 Hz, 1H, H_{arom}), 8.93 – 9.00 (m, 4H, H_{arom}), 9.06 – 9.09 (m, 1H, H_{arom}), 9.13 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, H_{arom}), 9.32 (d, 3J = 8.9 Hz, 1H, H_{arom}), 10.04 (s, 1H, CCHCCO), 10.25 ppm (s, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 14.1, 19.6, 20.0, 20.5, 21.4, 22.6, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.5, 54.9, 119.7, 121.7, 122.0, 122.4, 123.1, 123.4, 123.7, 124.0, 124.1, 124.3, 124.5, 125.2, 125.5, 126.0, 126.2, 126.6, 127.8, 128.4, 129.9, 130.4, 132.1, 160.7, 164.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 292.8 (23930), 326.8 (23200), 349.2 (38430), 366.2 (72500), 414.0 (27550), 436.8 (39150), 477.4 nm (10880).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 497.8 (1.00), 527.0 nm (0.72).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 350 nm, $E_{350\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0118, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.34

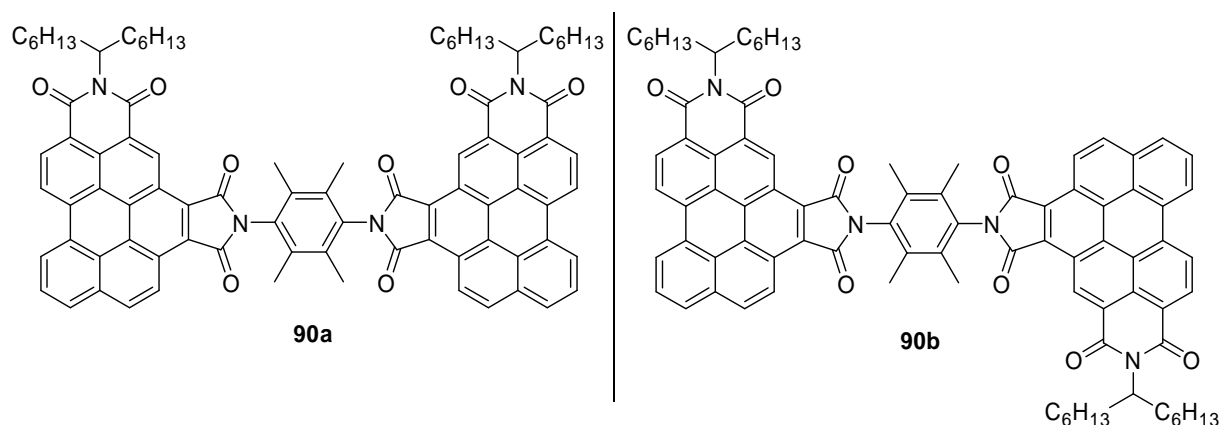
MS (EI): m/z (%) = 1087 (1) [$M + 2\text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 1086 (1) [$M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 905 (4) [$M + 2\text{H} - 2\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 904 (8) [$M + \text{H} - 2\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 903 (12) [$M - 2\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 859 (5), 716 (2), 715 (3), 701 (9), 700 (16), 532 (11), 518 (61), 414 (40), 345 (51), 299 (35), 182 (100), 129 (75).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_6$ [$M - \text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{NO}_2$] $^+$: 768.3074
gef.: 768.3032 Δ = 0.0042

ber.: $C_{47}H_{44}N_3O_4^+ [M - C_{37}H_{30}NO_4]^+$: 714.3326
 gef.: 714.3335 $\Delta = 0.0009$

ber.: $C_{46}H_{42}N_3O_4^+ [M - C_{38}H_{32}NO_4]^+$: 700.3170
 gef.: 700.3281 $\Delta = 0.0111$

D6.10 N^2 -(1-Hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(2,3,5,6-tetramethylphen-4-yl)benzo[*ghi*]perylene-3,4,9,6,7-bis(dicarboximid)]benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (90a/b)



N -(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 32.0 mg, 53.8 μ mol, 1.00 Äq.) und N -(1-Hexylheptyl)- N' -(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**35**, 60.0 mg, 80.7 μ mol, 1.50 Äq.) wurden in Chinolin (3.00 mL) gelöst und 4 h in einer Mikrowellenapparatur erhitzt (210 °C, 200W, 2.00 Bar). Anschließend goß man den Reaktionsansatz auf 2 M HCl (250 mL). Daraufhin wurde so lange mit $CHCl_3$ extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien, wusch diese mit 2 M HCl (3 · 150 mL) und extrahierte erneut mit $CHCl_3$. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 μ m) mit einem Gemisch aus $CHCl_3$ /EtOH (100:1) aufgereinigt. Die Produktfraktion erscheint nach einem gelben, schwach fluoreszierenden Vorlauf als intensiv gelb fluoreszierende Bande. Es folgte eine weitere säulenchromatographische Aufreinigung des Produktgemisches an

Kieselgel (63 - 200 μm) mit CHCl_3 . Dadurch konnte erneut ein gelber, schwach fluoreszierender Vorlauf abgetrennt werden. Durch Umstellung des Laufmittels auf ein Gemisch aus CHCl_3 und Ethanol (50:1) konnte das Produkt als intensiv gelb fluoreszierende Bande eluiert werden. Dieses wurde in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Man erhielt so den Bichromophor **90** als Gemisch der beiden Regioisomere **90a** und **90b** als oranges Pulver.

Ausbeute: 26.0 mg (**90a/b**, 19.6 μmol , 37 %)

Schmelzpunkt: $> 400\text{ }^\circ\text{C}$

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.61

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3854.0$ (w), 3735.1 (w), 3367.5 (w), 2959.5 (s), 2922.0 (vs), 2852.4 (s), 2361.3 (vs), 2338.6 (s), 1768.7 (m), 1719.1 (s), 1702.0 (m), 1662.2 (s), 1605.5 (m), 1457.3 (m), 1357.9 (m), 1342.3 (m), 1326.0 (m), 1260.2 (s), 1232.1 (m), 1094.4 (s), 1019.2 (s), 866.3 (w), 838.1 (m), 799.8 (s), 765.0 (m), 667.8 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80 - 0.93$ (m, 12H, CH_2CH_3), 1.20 – 1.44 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.93 – 2.00 (m, 4H, CHCH_2), 2.36 (2 · s, 12H, CCH_3), 2.27 – 2.46 (m, 4H, CHCH_2), 5.32 (m, 2H, NCH), 8.34 (dd, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, $^3J = 15.1\text{ Hz}$, 2H, H_{arom}), 8.55 (dd, $^3J = 5.3\text{ Hz}$, $^3J = 13.1\text{ Hz}$, 4H, H_{arom}), 9.09 – 9.18 (m, 2H, H_{arom}), 9.31 – 9.36 (m, 4H, H_{arom}), 9.53 – 9.57 (m, 2H, H_{arom}), 10.55 ppm (br. d, $^3J = 21.1\text{ Hz}$, 2H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 14.1, 15.9, 16.0, 22.6, 22.7, 27.0, 29.3, 29.4, 29.7, 30.0, 30.2, 31.4, 31.8, 31.9, 38.7, 65.5, 68.1, 122.1, 123.0, 123.4, 123.7, 124.0, 124.4, 124.5, 125.1, 125.5, 126.6, 127.2, 127.3, 128.8, 129.1, 129.6, 130.3, 130.7, 132.3, 132.4, 134.5, 167.7, 168.3\text{ ppm}$.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 265.0 (0.53), 329.8 (0.25), 348.8 (0.48), 366.8 (1.00), 413.8 (0.30), 436.2 (0.44), 477.2 nm (0.14).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 498.0 (1.00), 527.2 nm (0.72).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $E_{350\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0172$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.36$

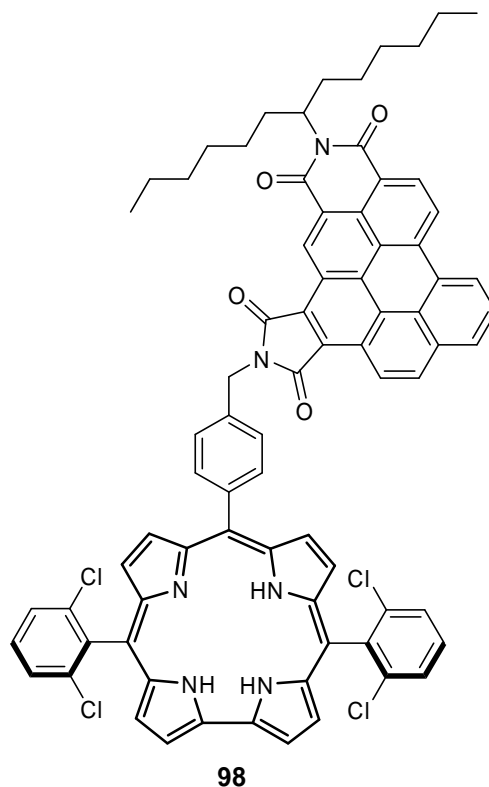
MS (FAB^-): m/z (%) = 1325 (0.6) $[M + H]^+$, 1324 (1) $[M]^+$, 1223 (1) $[M - H]^+$, 1141 (0.5) $[M - H - C_{13}H_{26}]^+$, 959 (0.5) $[M - H - 2 \cdot C_{13}H_{26}]^+$, 701 (2), 474 (16), 306 (72), 153 (100).

HRMS (FAB^-):	ber.: $\text{C}_{88}\text{H}_{83}\text{N}_4\text{O}_8$ $[M + H]^+$:	1323.6211	
	gef.:	1323.6244	$\Delta = 0.0033$

D7 Bichromophore auf Basis von Corrolen

D7.1 10-[*N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(benzyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (**98**)

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-formylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**21**, 200 mg, 280 μmol , 1.00 Äq.) und 2,6-Dichlorophenyldipyrromethan (163 mg, 560 μmol , 2.00 Äq.) wurden unter Lichtausschluss in CH_2Cl_2 (7.00 mL) gelöst und mit TFA (12.8 mg, 112 μmol , 0.40 Äq.) versetzt. Nachdem man die Reaktionsmischung 20 Minuten bei Raumtemperatur rühren ließ, wurde zuerst TEA (11.3 mg, 112 μmol , 0.40 Äq.) und anschließend *p*-Chloranil (207 mg, 840 μmol , 3.00 Äq) hinzugefügt. Nach weiteren 24 h Rühren unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigte das Rohprodukt unter Lichtausschluss säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CH_2Cl_2 , wobei das Produkt als erste grün gefärbte Fraktion isoliert werden konnte. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dies liefert **98** in Form eines grünen Feststoffs.



Ausbeute: 35.0 mg (**98**, 27.5 μmol , 10 %)

Schmelzpunkt: > 400 °C

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2): 0.85

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3854.1 (w), 3676.0 (w), 2951.1 (s), 2923.5 (vs), 2854.3 (s), 2361.6 (vs), 2337.7 (vs), 1702.1 (s), 1661.5 (s), 1605.4 (m), 1558.4 (m), 1457.7 (m), 1428.4 (m), 1396.0 (m), 1325.3 (m), 1111.7 (w), 796.0 (w), 667.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = -2.91 - (-2.79) (s br, 3H, NH), 0.81 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.22 – 1.27 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.95 – 2.03 (m, 2H, CHCH_2), 2.32 -2.44 (m, 2H, CHCH_2), 5.26 – 5.37 (m, 1H, NCH), 5.42 (s, 2H, NCH_2), 7.61 – 7.67 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Cl-Phenyl}}$), 7.65 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Cl-Phenyl}}$), 7.69 – 7.77 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Cl-Phenyl}}$), 7.83 – 7.89 (m, 2H, H_{arom}), 8.03 - 8.12 (m, 3H, H_{arom}), 8.22 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, H_{arom}), 8.32 – 8.35 (m, 1H, H_{arom}), 8.36 – 8.40 (m, 1H, H_{arom}), 8.45 – 8.49 (m, 1H, H_{arom}), 8.51 – 8.54 (m, 1H, H_{arom}), 8.60 (d, 3J = 4.8 Hz, 1H, H_{arom}), 8.68 (d, 3J = 4.7 Hz, 1H, H_{arom}), 8.75 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, H_{arom}), 9.09 – 9.11 (m, 1H, H_{arom}), 8.99 – 9.07 (m, 2H, H_{arom}), 9.13 – 9.17 (m, 2H, H_{arom}), 9.30 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, H_{arom}), 10.32 ppm (s, 1H, CCHCCO).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 350.8 (25190), 366.0 (42250), 413.0 (81240), 433.8 (67430), 473.9 (10560), 567.2 (9840), 608.0 (6500), 639.6 (4880), 715.6 nm (810).

Fluoreszenz (CHCl_3):

λ_{max} (I_{rel}) = 663.1 (1.00), 720.4 nm (0.36) (λ_{exc} = 366 nm).

λ_{max} (I_{rel}) = 660.0 nm (1.00) (λ_{exc} = 571 nm).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 565 nm, $E_{565\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0111, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.0212

(CHCl_3 , λ_{exc} = 350 nm, $E_{350\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0307, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.0184

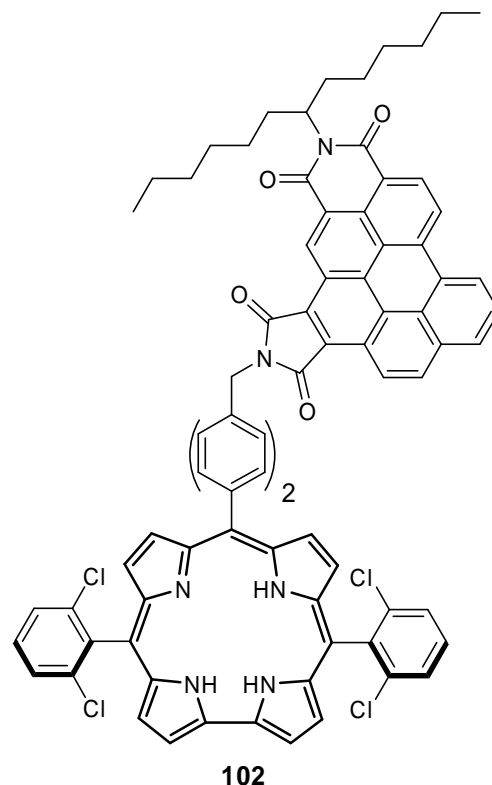
MS (FAB^+): m/z (%) = 1274 (1) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1273 (2) $[\text{M}]^+$, 1272 (2) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 1271 (1) 1092 (0.3) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1091 (0.3) $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1090 (0.3) $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 675 (0.5) $[\text{Corrol} + \text{Benzylspacer}]^+$.

HRMS (FAB^+): ber.: $\text{C}_{77}\text{H}_{59}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 1273.3345
gef.: 1273.3331 Δ = 0.0014

$\text{C}_{77}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4$ [1273.1] ber. (%): C: 72.64 H: 4.59 N: 6.60
gef. (%): C: 69.74 H: 4.65 N: 5.85

D7.2 10-[*N*-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-phenylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid)]-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (**102**)

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-formylphenylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**24**, 200 mg, 253 μmol , 1.00 Äq.) und 2,6-Dichlorophenyldi-pyrromethan (147 mg, 506 μmol , 2.00 Äq.) wurden unter Lichtausschluss in CH_2Cl_2 (5.00 mL) gelöst und mit TFA (12.2 mg, 101 μmol , 0.40 Äq.) versetzt. Nachdem man die Reaktionsmischung 20 Minuten bei Raumtemperatur rühren ließ, wurde zuerst TEA (11.1 mg, 101 μmol , 0.40 Äq.) und anschließend *p*-Chloranil (187 mg, 759 μmol , 3.00 Äq.) hinzugefügt. Nach weiteren 24 h Rühren unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigte das Rohprodukt unter Lichtausschluss säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CH_2Cl_2 , wobei das Produkt als grün



gefärbte Fraktion isoliert werden konnte. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dies liefert **102** in Form eines grünen Feststoffs.

Ausbeute: 33.9 mg (**102**, 25.1 μmol , 10 %)

Schmelzpunkt: > 400 °C

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2): 0.91

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3823.2 (w), 3743.9 (w), 2954.3 (s), 2926.4 (s), 2856.7 (s), 2361.8 (m), 2337.2 (m), 1764.2 (s), 1704.0 (vs), 1660.8 (vs), 1604.5 (s), 1557.1 (s), 1427.3 (s), 1394.4 (s), 1323.6 (vs), 1005.7 (m), 955.2 (s), 838.0 (s), 811.8 (s), 790.0 (s), 706.2 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = -2.42 - (-1.47) (s br, 3H, NH), 0.84 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H, CH_3), 1.21 - 1.32 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.93 - 2.08 (m, 2H, CHCH_2), 2.31 - 2.46 (m, 2H, CHCH_2), 5.09 (s, 2H, NCH_2), 5.30 - 5.39 (m, 1H, NCH), 7.59 (t, 3J = 8.0 Hz, 2H,

CHCHCl), 7.71 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, CHCHCl), 7.74 – 7.82 (m, 2H, CHCHCl), 7.85 – 8.07 (m, 6H, H_{arom}), 8.11 – 8.42 (m, 6H, H_{arom}), 8.47 – 8.86 (m, 6H, H_{arom}), 8.94 – 9.06 (m, 2H, H_{arom}), 9.08 – 9.17 (m, 2H, H_{arom}), 9.21 – 9.30 (m, 1H, $\text{H}_{\text{MIM-BP}}$), 10.26 ppm (s, 1H, CCHCCO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 27.3, 29.4, 29.7, 31.9, 32.6, 41.5, 54.9, 109.1, 111.4, 116.2, 120.7, 121.3, 123.3, 123.7, 125.0, 125.9, 126.0, 127.2, 127.7, 127.9, 128.0, 130.2, 130.3, 134.4, 135.2, 137.2, 138.4, 139.2, 140.8, 141.0, 168.1, 168.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 351.0 (47760), 365.6 (77720), 411.2 (93640), 430.0 (80530), 476.1 (23410), 570.2 (10300), 610.2 (8430), 718.8 nm (1870).

Fluoreszenz (CHCl_3):

λ_{max} (I_{rel}) = 499.3 (1.00), 528.2 (0.67), 660.2 nm (0.09) ($\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm).

λ_{max} (I_{rel}) = 660.4 nm (1.00) ($\lambda_{\text{exc}} = 573$ nm).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 573$ nm, $E_{573\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0052$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.0266$

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 351$ nm, $E_{351\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0177$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.0128$

MS (FAB^+): m/z (%) = 1350 [$M+\text{H}$] $^+$, 1349 [M] $^+$, 1168 [$M+\text{H}-\text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 1167 [$M-\text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$.

HRMS (FAB^+): ber.: $\text{C}_{83}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4$ [M] $^+$: 1348.3582

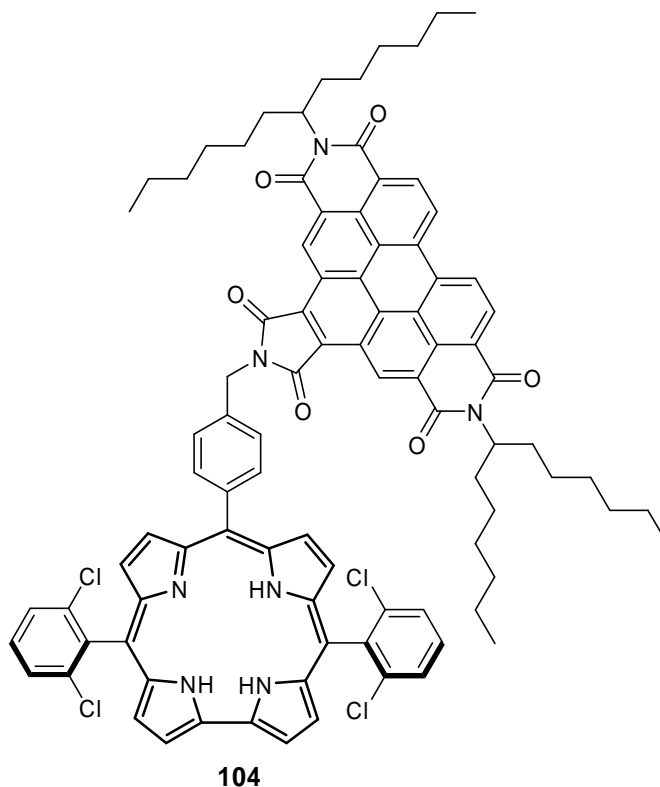
gef.: 1348.3558 $\Delta = 0.0024$

$\text{C}_{83}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_4$ [1349.2] ber. (%): C: 73.89 H: 4.63 N: 6.23

gef. (%): C: 72.31 H: 4.55 N: 6.09

D7.3 10-[*N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(benzyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (104)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-formylbenzyl)benzo-[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**103**, 134 mg, 139 μmol , 1.00 Äq.) und 2,6-Dichlorophenyldipyrromethan (81.0 mg, 278 μmol , 2.00 Äq.) wurden unter Lichtausschluss in CH_2Cl_2 (5.00 mL) gelöst und mit TFA (6.34 mg, 55.6 μmol , 0.40 Äq.) versetzt. Nachdem man die Reaktionsmischung 20 Minuten bei Raumtemperatur rühren ließ, wurde zuerst TEA (5.63 mg, 55.6 μmol , 0.40 Äq. gelöst in 0.25 mL CH_2Cl_2) und anschließend *p*-Chloranil (103 mg, 417 μmol , 3.00 Äq.) hinzugefügt. Nach



weiteren 24 h Rühren unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigte das Rohprodukt unter Lichtausschluss säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CH_2Cl_2 , wobei das Produkt als erste grün gefärbte Fraktion isoliert werden konnte. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dies liefert **104** in Form eines grünen Feststoffs.

Ausbeute: 35.0 mg (**104**, 22.9 μmol , 17 %)

Schmelzpunkt: ~ 250 °C

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2): 0.80

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3357.9 (m), 3077.4 (w), 2953.6 (s), 2926.3 (vs), 2856.4 (s), 1770.1 (w), 1709.9 (s), 1689.3 (vs), 1679.4 (vs), 1664.4 (vs), 1595.3 (w), 1572.3 (m), 1557.9 (w), 1428.1 (w), 1414.5 (w), 1397.0 (w), 1364.3 (w), 1318.2 (m), 1238.0 (w), 1111.3 (m), 812.0 (w), 756.1 (w), 712.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.94 - (-2.78)$ (s br, 3H, NH), 0.80 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 12H, CH_3), 1.17 – 1.34 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.89 – 1.98 (m, 4H, CHCH_2), 2.28 – 2.39 (m, 4H, CHCH_2), 5.25 – 5.36 (m, 2H, NCH_2), 5.46 (s, 2H, NCH), 7.59 (t, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, CHCHCl), 7.71 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, CHCHCl), 7.97 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.19 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.36 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.46 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.56 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.95 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 2H, H_{arom}), 9.13 – 9.20 (m, 2H, H_{arom}), 9.35 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, H_{arom}), 10.50 ppm (s, 2H, $\text{H}_{\text{Benzoperylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.5, 42.3, 55.3, 109.4, 111.3, 118.8, 120.7, 123.3, 123.9, 124.9, 125.9, 126.0, 127.1, 127.7, 127.8, 128.0, 130.3, 130.5, 135.0, 137.3, 138.4, 139.5, 141.8, 143.2, 168.1$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 272.4 (39810), 377.6 (60140), 418.7 (105300), 431.0 (83350), 467.1 (65270), 514.1 (7960), 567.6 (9860), 606.4 (7740), 717.2 nm (3130).

Fluoreszenz (CHCl_3):

λ_{max} (I_{rel}) = 476.7 (1.00), 512.2 (0.76), 550.1 (0.29), 651.1 (0.22), 723.8 nm (0.23)
($\lambda_{\text{exc}} = 378$ nm).

λ_{max} (I_{rel}) = 665.1 nm (1.00) ($\lambda_{\text{exc}} = 571$ nm).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 569$ nm, $E_{569\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0079$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.0014$

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 378$ nm, $E_{378\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0439$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.0021$

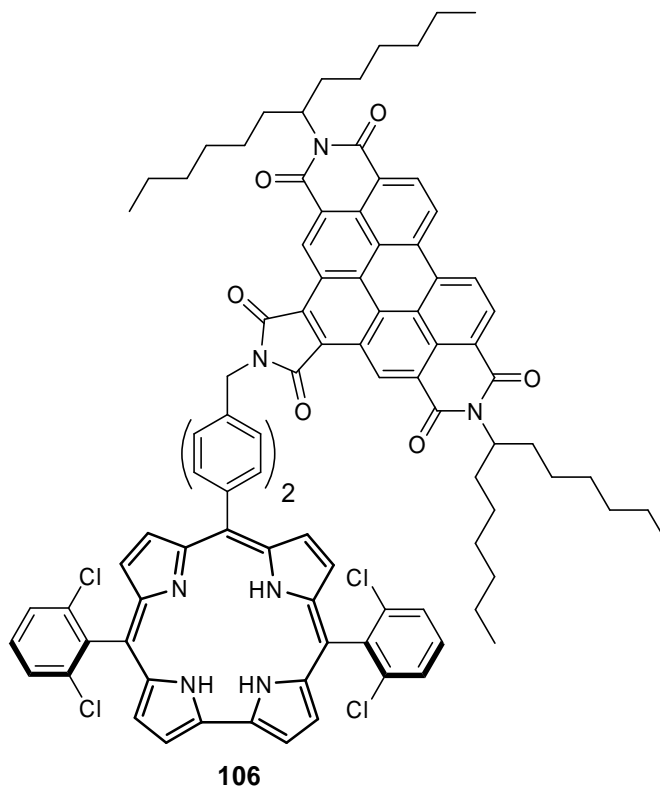
MS (FAB^+): m/z (%) = 1525 (1) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1524 (1) $[\text{M}]^+$, 1523 (1) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 1343 (0.3) $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1342 (0.3) $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1341 (0.3) $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1160 (0.2) $[\text{M}-2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1159 (0.2) $[\text{M}-\text{H}-2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 675 (0.4) $[\text{Corrol} + \text{Benzylspacer}]^+$.

HRMS (FAB^+): ber.: $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_7\text{O}_6$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 1524.5237
gef.: 1524.5215 $\Delta = 0.0022$

$\text{C}_{92}\text{H}_{83}\text{Cl}_4\text{N}_7\text{O}_6$ [1524.5] ber. (%): C: 72.48 H: 5.49 Cl: 9.30 N: 6.43
gef. (%): C: 72.00 H: 5.62 Cl: 8.86 N: 6.19

D7.4 10-[*N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-phenylbenzyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)-5,15-bis(2,6-dichlorophenyl)corrol (106)

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-formyl-phenylbenzyl)-benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**105**, 358 mg, 343 μmol , 1.00 Äq.) und 2,6-Dichlorophenyldipyrromethan (200 mg, 687 μmol , 2.00 Äq.) wurden unter Lichtausschluss in CH_2Cl_2 (10.0 mL) gelöst und mit TFA (15.6 mg, 137 μmol , 0.40 Äq.) versetzt. Nachdem man die Reaktionsmischung 20 Minuten bei Raumtemperatur rühren ließ, wurde zuerst TEA (13.9 mg, 137 μmol , 0.40 Äq.) und anschließend *p*-Chloranil (253 mg, 1.03 mmol, 3.00 Äq) hinzugefügt. Nach weiteren 24 h Rühren



unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigte das Rohprodukt unter Lichtausschluss säulenchromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit CH_2Cl_2 , wobei das Produkt als grün gefärbte Fraktion isoliert werden konnte. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Dies liefert **106** in Form eines grünen Feststoffs.

Ausbeute: 49.0 mg (**106**, 30.6 μmol , 9 %)

Schmelzpunkt: > 400 °C

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2): 0.89

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3809.7 (w), 3718.4 (w), 2951.0 (s), 2922.6 (vs), 2852.2 (s), 1771.4 (w), 1707.6 (vs), 1662.8 (vs), 1594.7 (w), 1557.6 (w), 1427.3 (m), 1363.4 (s), 1317.2 (vs), 1238.3 (m), 955.5 (m), 811.4 (s), 792.5 (m), 659.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.93 - (-2.64)$ (s br, 3H, NH), 0.83 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 1.20 – 1.38 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.91 – 2.01 (m, 4H, CHCH_2), 2.30 -2.42 (m, 4H, CHCH_2), 5.34 (s, 2H, NCH_2), 5.29-5.39 (m, 2H, NCH), 7.62 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, CHCHCl), 7.74 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, CHCHCl), 7.86 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.91 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, H_{arom}), 7.96 - 8.13 (m, 4H, H_{arom}), 8.18 – 8.32 (m, 2H, H_{arom}), 8.49 – 8.92 (m, 6H, H_{arom}), 8.97 - 9.05 (m, 1H, H_{arom}), 9.12 – 9.26 (m, 3H, H_{arom}), 9.44 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, H_{BP}), 10.53 ppm (s, 2H, H_{BP}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 29.4, 29.7, 31.9, 32.5, 39.9, 42.0, 55.4, 107.4, 108.6, 116.1, 116.9, 122.8, 123.6, 125.8, 125.9, 127.1, 127.3, 127.8, 128.0, 128.6, 129.3, 129.8, 130.3, 135.1, 135.8, 137.1, 137.3, 138.5, 167.7$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 376.8 (105710), 408.2 (137140), 432.8 (142850), 464.4 (120000), 563.8 (10000), 607.0 (7140), 716.6 nm (2860).

Fluoreszenz (CHCl_3):

λ_{max} (I_{rel}) = 479.9 (1.00), 510.7 (0.87), 546.5 (0.31), 659.8 (0.30), 726.1 nm (0.18) ($\lambda_{\text{exc}} = 366$ nm).

λ_{max} (I_{rel}) = 656.4 nm (1.00), 729.6 nm (0.61) ($\lambda_{\text{exc}} = 568$ nm).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 570$ nm, $E_{570\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0089$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.0044$

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 378$ nm, $E_{378\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0477$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.0040$

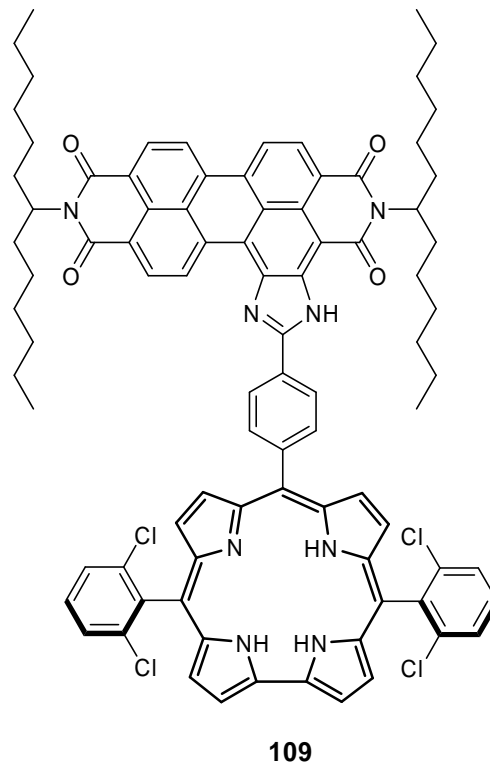
MS (FAB^+): m/z (%) = 1601 [M] $^+$, 1600 [$M\text{-H}$] $^+$, 1419 [$M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 1418 [$M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$

HRMS (FAB^+):	ber.: $\text{C}_{98}\text{H}_{88}\text{Cl}_4\text{N}_7\text{O}_6$ [$M + \text{H}$] $^+$:	1600.5552	
	gef.:	1600.5464	$\Delta = 0.0088$

$\text{C}_{98}\text{H}_{87}\text{Cl}_4\text{N}_7\text{O}_6$ [1600.6]	ber. (%):	C: 73.54	H: 5.48	N: 6.13
	gef. (%):	C: 73.06	H: 5.59	N: 5.91

**D7.5 10-[2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-phenyl)imidazo-
[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-
1,3,10,12(2H,11H)-tetraon]-5,15-bis-(2,6-dichlorophenyl)-
corrol (109)**

N-(1-Hexylheptyl)-*N'*-(4-formylbenzyl)benzo[*ghi*]-
perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**108**, 41.0 mg, 45.6
μmol, 1.00 Äq.) und 2,6-Dichlorophenyldipyrrome-
than (39.8 mg, 137 μmol, 3.00 Äq.) wurden unter
Lichtausschluss in CHCl₃ (3.00 mL) gelöst und mit
TFA (4.16 mg, 36.5 μmol, 0.80 Äq.) versetzt.
Nachdem man die Reaktionsmischung eine Stunde
bei Raumtemperatur rühren ließ, wurde zuerst TEA
(3.69 mg, 36.5 μmol, 0.80 Äq.) und anschließend
p-Chloranil (33.6 mg, 137 μmol, 3.00 Äq.) hinzugefügt.
Nach weiteren 24 h Rühren unter Lichtausschluss
bei Raumtemperatur versetzte man die Reaktions-
lösung mit Isohexan (1.00 mL) und reinigte das Roh-
produkt im Anschluss unter Lichtausschluss säulen-
chromatographisch an Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃/ Iso-



hexan (3:1), wobei das Produkt als erste dunkelgrau-violett gefärbte Fraktion isoliert werden konnte. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhielt man **109** in Form eines schwarzgrünen Feststoffs.

Ausbeute: 6.00 mg (**109**, 4.12 μmol, 9 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Isohexan 3:1): 0.73

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409.0 (w), 3358.0 (w), 2954.3 (s), 2920.4 (vs), 2851.0 (s), 2358.4 (w), 2337.4 (w), 1733.7 (w), 1689.8 (m), 1652.8 (m), 1641.7 (m), 1608.4 (w), 1592.1 (m), 1557.8 (w), 1539.0 (w), 1463.9 (s), 1428.2 (m), 1411.3 (w), 1377.1 (m), 1344.5 (m), 1303.0 (w), 1259.1 (s), 1214.7 (s), 1186.9 (w), 1091.4 (s), 1017.4 (s), 964.8 (m), 870.3 (w), 799.0 (vs), 757.1 (vs), 720.6 (m), 708.7 (w), 667.6 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = - 2.80 - (-2.59) (s br, 3H, $\text{NH}_{\text{corrol}}$), 0.76 - 0.89 (m 12H, CH_3), 1.16 - 1.39 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.83 - 2.00 (m, 4H, CHCH_2), 2.21 - 2.39 (m, 4H, CHCH_2), 5.15 - 5.25 (m, 1H, NCH_2), 5.28 - 5.36 (m, 1H, NCH_2), 7.65 - 7.72 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Cl-Phenyl}}$), 7.79 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 3H, $\text{H}_{\text{Cl-Phenyl}}$), 7.88 - 7.96 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Cl-Phenyl}}$), 8.27 - 8.37 (m, 1H, H_{arom}), 8.42 - 8.47 (m, 1H, H_{arom}), 8.49 - 8.55 (m, 2H, H_{arom}), 8.59 - 8.63 (m, 1H, H_{arom}), 8.67 - 8.80 (m, 6H, H_{arom}), 8.83 - 8.86 (m, 1H, H_{arom}), 8.88 - 8.91 (m, 1H, H_{arom}), 8.94 - 8.99 (m, 1H, H_{arom}), 9.02 - 9.05 (m, 2H, H_{arom}), 9.11 - 9.21 (m, 1H, H_{arom}), 10.91 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{perylene}}$), 11.86 ppm (s, 1H, $\text{NH}_{\text{perylene}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 291.2 (0.79), 409.2 (1.00), 425.6 (0.75), 466.1 (0.30), 506.6 (0.20), 544.6 (0.43), 590.4 (0.65), 639.4 (0.09), 714.6 nm (0.03).

Fluoreszenz (CHCl_3):

λ_{max} (I_{rel}) = 600.7 (0.61), 654.1 (1.00), 715.7 nm (0.47) ($\lambda_{\text{exc}} = 546$ nm)

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 546$ nm, $E_{546\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0332$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.0051$

MS (FAB^+): m/z (%) = 1458 (0.8) $[M + \text{H}]^+$, 1457 (1) $[M]^+$, 1275 (0.3) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1274 (0.2) $[M - \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1094 (0.4) $[M + \text{H} - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1093 (0.2) $[M - 2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 872 (9), 871 (8), 706 (10), 664 (100), 663 (65), 650 (62), 531 (59), 411 (73), 392 (50).

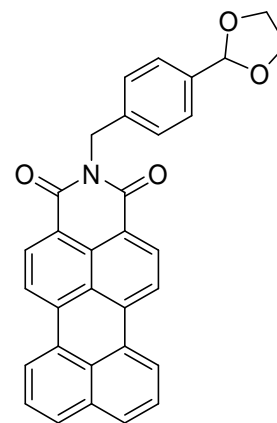
HRMS (FAB^+):	ber.: $\text{C}_{88}\text{H}_{82}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_4$ $[M + \text{H}]^+$:	1457.5278
	gef.:	1457.5289 $\Delta = 0.0011$

D8 Funktionalisierte Perylenmonoimidfarbstoffe

D8.1 *N*-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]perylen-3,4-dicarboximid (**110**)

D8.1.1 Synthese in Chinolin

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**, 50.0 mg, 0.155 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Chinolin (2.00 mL) gelöst und 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-benzylamin (55.6 mg, 0.310 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Man ließ die Lösung 4 h bei 210 °C (200 W, 1 bar) in einer Mikrowellenapparatur rühren. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation im Feinvakuum (90 - 100 °C, $6 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel: 63 - 200 µm, CHCl₃/EtOH 50:1) aufgereinigt. Das Produkt war Teil einer intensiv rot-orange-fluoreszierenden Bande. *N*-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]perylen-3,4-

**110**

dicarboximid (**110**) konnte jedoch nur als Gemisch mit dem entsprechenden Aldehyd *N*-(4-Formylbenzyl)perylen-3,4-dicarboximid (**111**) in Form eines roten Feststoffs isoliert werden.

D8.1.2 Synthese in Imidazol

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**, 84.0 mg, 0.261 mmol, 1.00 Äq.) und Imidazol (4.00 g) wurden vorgelegt und 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (93.6 mg, 0.522 mmol, 2.00 Äq.), sowie eine Spatelspitze Zinkacetat zugegeben. Nachdem 2 h bei 105 °C gerührt worden war, wurde der Reaktion Ethanol (10.0 mL) zugegeben. Nach Zugabe von NaOH (3 · 100 mL, 2M) wurde solange mit Chloroform (2 · 100 mL) extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und CHCl₃ im Vakuum entfernt. Zur Reinigung des Feststoffs wurde dieser in etwas Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. *N*-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]perylen-3,4-dicarboximid (**110**) konnte als roter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:

Synthese in Chinolin: 33.0 mg

Synthese in Imidazol: 126 mg (**110**, 0.261 mmol, 100 %)

Schmelzpunkt: 348 - 350 °C

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.33

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2966.1 (vw), 2888.4 (w), 2361.8 (w), 2337.8 (vw), 2168.1 (vw), 1966.9 (vw), 1920.1 (vw), 1684.1 (s), 1646.8 (s), 1619.6 (w), 1590.7 (s), 1572.5 (m), 1500.8 (w), 1432.1 (w), 1395.8 (w), 1373.1 (s), 1338.3 (s), 1294.0 (m), 1242.0 (m), 1223.3 (w), 1185.3 (w), 1127.7 (w), 1103.9 (w), 1069.9 (s), 1022.4 (m), 986.4 (m), 971.8 (m), 956.4 (w), 946.9 (w), 938.8 (w), 858.4 (w), 845.9 (w), 835.2 (m), 811.9 (vs), 793.8 (m), 761.9 (m), 749.9 (s), 713.9 (w), 701.5 (w), 663.7 (w), 632.9 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.96 - 4.07 (m, 4H, OCH_2), 5.38 (s, 2H, NCH_2), 5.74 (s, 1H, OCH), 7.40 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7.52 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7.66 (t, 3J = 7.7 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 7.94 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.48 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.60 ppm (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 65.2, 103.4, 126.4, 126.8, 128.2, 128.4, 137.3, 138.1, 141.4, 142.7, 157.1, 160.5, 166.9, 168.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 487.2 (37330), 508.8 nm (35830).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 542.3 (1.00), 582.8 nm (0.81).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm, $E_{487\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0175, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.95

MS (EI): m/z (%) = 485 (6) $[M + \text{H}]^+$, 484 (33) $[M]^+$, 483 (100) $[M - \text{H}]^+$, 482 (29) $[M - 2\text{H}]^+$, 440 (14) $[M - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 412 (9), 411 (26) $[M - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 307 (10), 306 (11) $[M - \text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2]^+$, 305 (33), 304 (27), 278 (13), 277 (40), 276 (22), 275 (14), 251 (17) $[M - \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4]^+$, 250 (32) $[M - \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4]^+$, 241 (12), 219 (16), 162 (22), 125 (21), 44 (9).

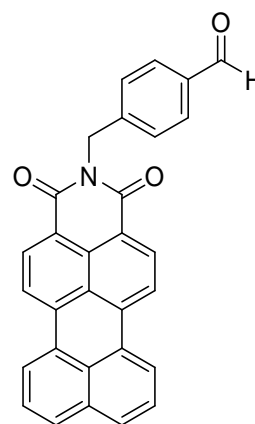
HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ $[M]^+$: 483.1471
gef.: 483.1455 Δ = 0.0016

$\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ [483.5]	ber. (%):	C: 79.49	H: 4.38	N: 2.90
	gef. (%):	C: 77.71	H: 4.24	N: 2.85

D8.2 *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**)

D8.2.1 Synthese in Chinolin

Zu einer Lösung aus Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**, 229 mg, 0.710 mmol, 1.00 Äq.) in Chinolin (20.0 mL) gab man 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (254 mg, 1.42 mmol, 2.00 Äq.) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat und erhitze 12 h auf 165 °C. Nach dem Erkalten wurde ein Gemisch aus 2M HCl/Eisessig (1:1, 250 mL) zugegeben und solange mit Chloroform extrahiert bis die organische Phase farblos erschien. Die rot-orange Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Letzte Rückstände von Chinolin wurden durch eine Destillation im Feinvakuum (200 °C, $1.5 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Es folgte eine Aufreinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 µm). Verunreinigungen konnten mit Chloroform als Laufmittel eluiert werden. Anschließend wurde auf ein Laufmittelgemisch aus CHCl₃/EtOH (100:1) umgestellt, wobei das Produkt Teil einer intensiv rot-orange-fluoreszierenden Bande war und als roter Feststoff isoliert werden konnte. Anschließend wurde dieser mit einer Mischung aus 2M HCl/Eisessig (1:1, 500 mL) versetzt und solange mit CHCl₃ extrahiert, bis die organische Phase keine Färbung mehr aufwies. Es folgte eine weitere säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (63 - 200 µm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃/EtOH (100:1). Das Produkt konnte als intensiv rot-orange-fluoreszierende Bande isoliert werden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen. Fällen mit Methanol lieferte *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**) als roten Feststoff.

**111**

D8.2.2 Synthese in Imidazol

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**, 50.0 mg, 0.155 mmol, 1.00 Äq.), eine Spatelspitze Zinkacetat, Imidazol (2.00 g) und 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (55.6 mg, 0.310 mmol, 2.00 Äq.) wurde 2 h auf 130 °C erhitzt und anschließend mit Ethanol (5.00 mL) versetzt. Nach Zugabe einer Mischung aus 2M HCl/Eisessig (1:1, 250 mL) wurde solange mit Chloroform extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Der Reaktionsansatz wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (63 - 200 µm) mit einem Gemisch aus CHCl₃/EtOH (50:1). Das Produkt konnte als intensiv rot-orange-fluoreszierende Bande

isoliert werden. Nach Entfernen des Laufmittels im Vakuum erhielt man *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**) als roten Feststoff.

D8.2.3 Synthese durch säurekatalysierte Hydrolyse

N-[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]-perylene-3,4-dicarboximid (**110**, 76.3 mg, 0.237 mmol) wurde mit einer Mischung aus 2M HCl/Eisessig (1:1, 2 · 100 mL) versetzt und solange mit Chloroform extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Nachdem über MgSO₄ getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen. Das Produkt *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**33**) konnte nach Fällern mit *n*-Pentan als roter Feststoff isoliert werden.

Ausbeute:

Synthese in Chinolin: 235 mg (**111**, 0.535 mmol, 69 %)

Synthese in Imidazol: 16.0 mg (**111**, 36.4 µmol, 24 %)

Säurekatalysierte Hydrolyse: 97.2 mg (**111**, 0.221 mmol, 85 %)

Schmelzpunkt: 355 - 359 °C

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1):** 0.54

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3056.5 (w), 2710.0 (w), 2363.6 (w), 2341.7 (w), 1946.0 (w), 1703.4 (m), 1687.9 (m), 1646.1 (s), 1605.6 (w), 1592.2 (m), 1570.1 (m), 1522.4 (w), 1500.3 (w), 1423.5 (w), 1373.6 (m), 1340.9 (m), 1293.9 (m), 1240.5 (m), 1207.1 (m), 1163.8 (m), 1136.1 (w), 1126.0 (w), 1099.9 (m), 1056.2 (w), 1014.0 (w), 954.0 (m), 871.8 (w), 859.8 (w), 835.8 (m), 809.7 (vs), 786.1 (m), 758.6 (s), 747.9 (s), 727.8 (m), 661.5 (w), 641.5 (w), 627.8 (m), 612.3 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 5.48 (s, 2H, NCH₂), 7.66 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2H H_{Perylen}), 7.70 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7.84 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7.93 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2H, H_{Perylen}), 8.45 - 8.49 (m, 4H, H_{Perylen}), 8.64 (d, 2H, ³*J* = 8.0 Hz, H_{Perylen}), 9.98 ppm (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 43.4, 120.3, 120.6, 124.0, 127.1, 127.9, 129.1, 129.2, 130.0, 131.2, 132.0, 137.4, 164.0, 191.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 488.6 (23610), 512.2 nm (22430).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 546.0 (1.00), 584.8 nm (0.81).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0127$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.91$

MS (EI): m/z (%) = 441 (5) $[M + 2H]^+$, 440 (27) $[M + H]^+$, 439 (100) $[M]^+$, 422 (7) $[M - \text{HO}]^+$, 307 (11), 306 (6) $[M - \text{C}_8\text{H}_7\text{NO}]^+$, 305 (19), 304 (10), 278 (7), 277 (23), 276 (8), 275 (6), 251 (10) $[M + H - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3]^+$, 250 (15) $[M - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3]^+$, 125 (13).

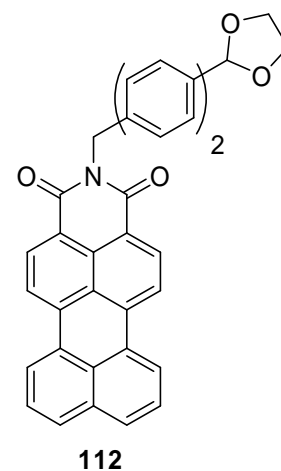
HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ $[M]^+$: 439.1208
gef.: 439.1209 $\Delta = 0.0001$

C₃₀H₁₇NO₃ [439.5]	ber. (%):	C: 81.99	H: 3.90	N: 3.19
	gef. (%):	C: 81.19	H: 3.83	N: 3.15

D8.3 *N*-{[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}perylene-3,4-dicarboximid (112)

D8.3.1 Synthese in Chinolin

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**, 42.1 mg, 0.131 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Chinolin (2.00 mL) gelöst, 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin (66.6 mg, 0.261 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und 12 h auf 165 °C erhitzt. Im Anschluss wurde durch Destillation im Feinvakuum (160 °C, $1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt in etwas Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Es folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (63 - 200 µm), wobei Verunreinigungen zunächst mit CHCl₃/Isohexan (1:1) eluiert wurden. Nach Umstellen



auf das Laufmittelgemisch CHCl₃/EtOH (50:1) war das gewünschte Produkt Teil einer intensiv rot-orange-fluoreszierende Bande, wobei lediglich ein Gemisch aus *N*-{[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}perylene-3,4-dicarboximid (**112**) und *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**) als roter Feststoff isoliert werden konnte.

D8.3.2 Synthese in Imidazol

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**, 84.0 mg, 0.261 mmol, 1.00 Äq.), sowie Imidazol (4.00 g) wurden vorgelegt und 4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin (133 mg, 0.522 mmol, 2.00 Äq.) mit einer Spatelspitze Zinkacetat zugegeben. Den Reaktionsansatz ließ man 2 h bei 105 °C rühren. Die Reaktion wurde mit Ethanol (10.0 mL) und anschließend mit wässriger NaOH-Lösung (2M, 200 mL) versetzt. Es wurde mit Chloroform (2 · 150 mL) extrahiert bis die organische Phase farblos erschien und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde das Produkt in etwas Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. Dies lieferte *N*-{[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}perylene-3,4-dicarboximid (**112**) als roten Feststoff.

Ausbeute:

Synthese in Chinolin: 48.0 mg

Synthese in Imidazol: 121 mg (**112**, 0.216 mmol, 83 %)

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1): 0.29

Schmelzpunkt: 330 - 335 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959.8 (w), 2882.7 (w), 2363.3 (w), 2338.0 (w), 1916.5 (w), 1688.8 (m), 1648.0 (s), 1593.5 (m), 1572.5 (m), 1500.0 (m), 1430.2 (w), 1405.7 (w), 1375.7 (m), 1340.5 (m), 1310.4 (w), 1293.7 (w), 1242.9 (m), 1219.6 (w), 1184.3 (w), 1167.8 (m), 1137.5 (w), 1103.8 (m), 1076.1 (m), 1007.5 (w), 954.9 (m), 858.4 (w), 835.5 (m), 809.5 (vs), 758.3 (s), 746.1 (s), 730.0 (w), 700.0 (w), 661.8 (w), 626.1 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.99 - 4.12 (m, 4H, OCH_2), 5.42 (s, 2H, NCH_2), 5.79 (s, 1H, OCH), 7.50 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.55 - 7.61 (m, 6H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.65 (t, 3J = 7.8 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 7.92 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.43 - 8.49 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.59 ppm (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 43.1, 65.3, 103.4, 120.3, 123.6, 126.8, 126.9, 127.0, 129.0, 131.0, 131.5, 137.0, 137.3, 141.6, 159.3, 163.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 487.0 (29880), 508.8 nm (28470).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 544.4 (1.00), 583.8 nm (0.83).

Fluoreszenzquantenausbeute: (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm, $E_{487\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0223, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

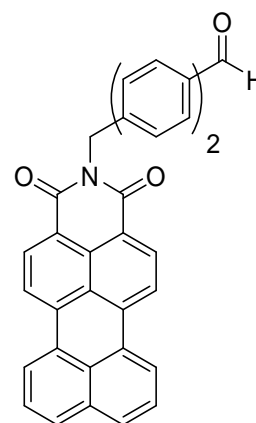
MS (EI): m/z (%) = 561 (9) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 560 (38) $[\text{M}]^+$, 559 (100) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 558 (22) $[\text{M} - 2\text{H}]^+$, 516 (13) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 488 (20), 487 (48) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 307 (12), 306 (17) $[\text{M} - \text{H} - \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2]^+$, 305 (56), 304 (13), 279 (23), 278 (21), 277 (66), 276 (15), 275 (11), 257 (13), 251 (20), 250 (32) $[\text{M} - \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_4]^+$, 243 (12), 167 (14), 165 (23), 125 (19), 124 (10), 44 (15).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ $[\text{M}]^+$: 559.1784
gef.: 559.1762 Δ = 0.0022

$\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ [559.6]	ber. (%):	C: 81.56	H: 4.50	N: 2.50
	gef. (%):	C: 80.56	H: 4.64	N: 2.80

D8.4 *N*-[4-Formylphenyl]benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (113)

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**, 375 mg, 1.16 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Chinolin (20.0 mL) gelöst und anschließend 4'-(1,3-Di-oxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin (594 mg, 2.33 mmol, 2.00 Äq.) sowie eine Spaltelspitze Zinkacetat zugegeben. Nachdem 12 h auf 165 °C erhitzt worden war, wurde der Ansatz mit einem Gemisch aus 2M HCl/Eisessig (1:1, 250 mL) versetzt, mit Chloroform (2 · 200 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes über

**113**

Kieselgel (63 - 200 µm). Zunächst wurden Verunreinigungen mit Chloroform entfernt. Im Anschluss wurde auf das Laufmittelgemisch CHCl₃/EtOH (100:1) umgestellt. Das Produkt war Teil einer intensiv rot-orange-fluoreszierende Bande. Der erhaltene, rote Feststoff wurde nochmals mit 2M HCl/Eisessig (1:1, 250 mL) versetzt und mit CHCl₃ extrahiert. Es folgte eine zweite Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (63 - 200 µm) mit einem Lösungsmittelgemisch aus CHCl₃/EtOH (100:1), wobei das gewünschte Produkt als intensiv rot-orange-fluoreszierende Bande eluiert werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde die Substanz in etwas Chloroform aufgenommen. Die Fällung mit Methanol lieferte *N*-[4-Formylphenyl]benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**) als roten Feststoff.

Ausbeute: 223 mg (**113**, 0.433 mmol, 37 %)

Schmelzpunkt: 356 - 361 °C

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1):** 0.31

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3029.4 (w), 2363.8 (w), 1970.0 (w), 1689.6 (m), 1648.4 (s), 1594.4 (m), 1574.8 (w), 1500.7 (w), 1430.1 (w), 1376.3 (m), 1339.9 (m), 1309.1 (w), 1293.5 (w), 1242.6 (m), 1216.3 (w), 1206.1 (w), 1184.3 (w), 1167.5 (m), 1137.1 (w), 1103.8 (m), 1055.5 (w), 1006.2 (w), 955.4 (m), 874.0 (w), 831.8 (m), 808.4 (vs), 757.5 (s), 744.0 (m), 722.0 (w), 703.5 (w), 661.8 (m), 632.7 (w), 625.1 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.46 (s, 2H, NCH_2), 7.58 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.61 - 7.67 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 7.70 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.90 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.42 - 8.47 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.63 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 10.0 ppm (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 43.3, 120.5, 120.8, 123.9, 127.1, 127.4, 127.6, 129.1, 129.6, 130.2, 131.1, 131.9, 134.3, 135.1, 138.8, 139.1, 140.1, 164.0, 191.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 487.4 (33510), 511.4 nm (31650).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 545.1 (1.00), 583.8 nm (0.81).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm, $E_{487\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0211, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

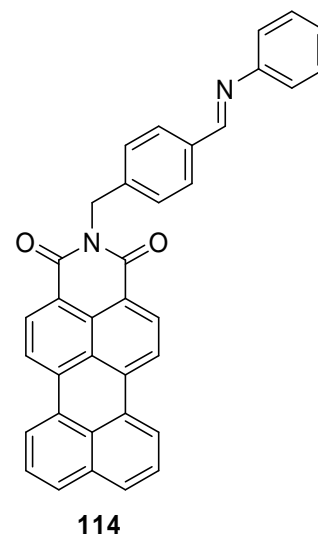
MS (EI): m/z (%) = 517 (7) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 516 (32) $[\text{M}]^+$, 515 (100) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 307 (6), 306 (7), 305 (24) $[\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$, 278 (7), 277 (28), 276 (4), 258 (8), 257 (4), 251 (6), 250 (10) $[\text{M} - \text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}]^+$, 125 (5).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ $[\text{M}]^+$: 515.1521
gef.: 515.1521 Δ = 0.0001

$\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ [515.6]	ber. (%):	C: 83.87	H: 4.11	N: 2.72
	gef. (%):	C: 82.62	H: 4.36	N: 2.69

D8.5 *N*-(4-Phenyliminomethylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**114**)

Zu einer Lösung aus *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**, 20.0 mg, 45.5 μmol , 1.00 Äq.) und frisch destilliertem Anilin (2.50 mL, 27.4 mmol) gab man MgSO_4 (300 mg) und ließ 12 h bei Raumtemperatur rühren. Nachdem das Trockenmittel abfiltriert worden war, wurde der Filterkuchen solange mit Chloroform gewaschen, bis das Eluat farblos erschien. Anschließend wurden die Lösungsmittel Chloroform und Anilin durch Destillation (CHCl_3 : 1 Atm., 59 °C; Anilin: $5.9 \cdot 10^{-1}$ mbar, 39 °C) entfernt. Das Rohprodukt wurde in etwas Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt. So konnte ein Gemisch aus *N*-(4-Phenyliminomethylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**114**) und dem Edukt *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**) als roter Feststoff gewonnen werden.



Ausbeute: 19.9 mg

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.54

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3052.3$ (w), 2962.6 (m), 2923.8 (w), 2851.2 (w), 1942.6 (w), 1690.2 (m), 1647.9 (s), 1593.5 (m), 1571.1 (m), 1499.8 (m), 1423.6 (w), 1374.9 (m), 1341.7 (m), 1293.9 (m), 1259.6 (m), 1241.9 (m), 1207.6 (w), 1189.7 (w), 1165.8 (m), 1136.0 (w), 1099.4 (s), 1015.0 (s), 954.4 (m), 860.0 (w), 836.2 (w), 810.1 (vs), 791.8 (s), 759.7 (s), 748.1 (m), 730.0 (w), 692.4 (m), 661.9 (w), 619.5 (w), 628.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.44$ (m, 2H, NCH_2), 7.15 - 7.17 (m, 2H, H_{Anilin}), 7.33 - 7.35 (m, 3H, H_{Anilin}), 7.63 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 7.67 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7.83 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7.91 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.40 - 8.46 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.48 (s, 1H, CHNCCCH), 8.55 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 9.96 ppm (s, 1H, CHO)*.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.2$, 119.0, 119.7, 120.0, 120.2, 120.6, 123.2, 123.9, 124.5, 127.0, 127.6, 128.9, 129.2, 129.6, 130.2, 131.0, 131.6, 137.5, 144.4, 163.7, 191.6* ppm.

* Signal kann dem Edukt zugeordnet werden

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 488.0 (1.00), 511.0 nm (0.95).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 545.7 (1.00), 586.8 nm (0.82).

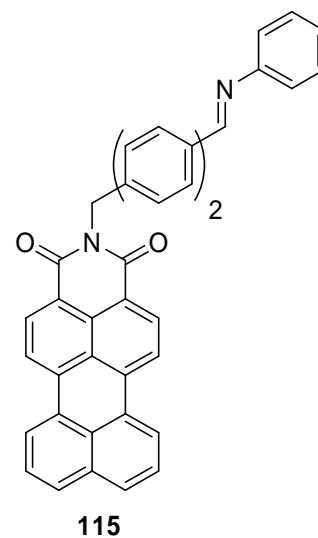
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0177$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.88$

MS (EI): m/z (%) = 515 (6) $[M]^+$, 514 (14) $[M - H]^+$, 440 (28), 439 (93) $[M + H - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 305 (19) $[M - \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2]^+$, 277 (25) $[M - \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NO}_2]^+$, 250 (17) $[M - \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 155 (15), 141 (16), 127 (21), 125 (17), 113 (22), 111 (26), 99 (31), 97 (43), 85 (61), 71 (72), 69 (34), 57 (100), 43 (33).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ $[M]^+$: 514.1681
gef.: 514.1662 $\Delta = 0.0019$

D8.6 *N*-(Phenyliminomethylphenylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**115**)

Eine Lösung aus *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**, 25.0 mg, 48.5 μmol , 1.00 Äq.) wurde mit frisch destilliertem Anilin (2.50 mL, 27.4 mmol) und MgSO_4 (300 mg) als Trockenmittel versetzt. Nachdem 12 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Trockenmittel abfiltriert und der Filterkuchen solange mit Chloroform gewaschen, bis keine Färbung des Lösungsmittels mehr sichtbar war. Im Anschluss wurden die organischen Lösungsmittel durch Destillation (CHCl_3 : 1 atm., 59 °C; Anilin: $6 \cdot 10^{-1}$ mbar, 39 °C) entfernt. Das Rohprodukt



wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Methanol gefällt. Auf diese Weise konnte *N*-(4-Phenyliminomethylphenylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**115**) als roter Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 27.2 mg (**115**, 46.1 μmol , 96 %)

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.31

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962.0 (m), 1688.5 (m), 1647.9 (m), 1592.0 (m), 1573.1 (w), 1498.4 (w), 1411.9 (w), 1374.3 (m), 1341.7 (w), 1292.6 (w), 1259.2 (s), 1168.8 (w), 1086.8 (s), 1014.1 (s), 955.8 (w), 861.2 (w), 792.5 (vs), 756.1 (s), 744.0 (m), 692.5 (m), 661.7 (m), 627.3 (w), 611.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.45 (s, 2H, NCH_2), 7.21 - 7.27 (m, 2H, H_{Anilin}), 7.38 - 7.45 (m, 3H, H_{Anilin}), 7.53 - 7.77 (m, 10H, H_{arom}), 7.96 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, H_{arom}), 8.47 - 8.55 (m, 4H, H_{arom}), 8.51 (s, 1H, CHNCCH), 8.61 - 8.65 ppm (m, 2H, H_{arom})

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 43.0, 120.3, 120.5, 120.8, 122.1, 122.8, 123.1, 123.9, 124.1, 124.5, 124.8, 126.1, 126.9, 127.0, 127.5, 128.9, 129.7, 130.0, 131.0, 131.3, 131.5, 132.6, 135.1, 137.4, 138.0, 140.5, 142.1, 155.8, 162.5.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 487.0 (1.00), 510.4 nm (0.94).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 544.3 (1.00), 584.6 nm (0.82).

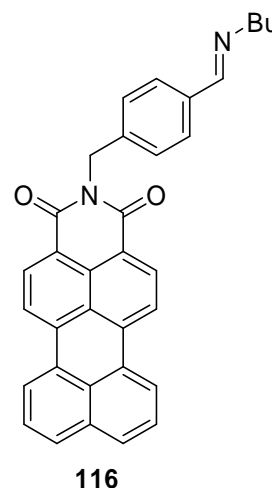
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm, $E_{487\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0197, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 0.93

MS (EI): m/z (%) = 591 (24) $[\text{M}]^+$, 590 (48) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 515 (27) $[\text{M} + \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 355 (23), 305 (46) $[\text{M} - \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2]^+$, 295 (27), 282 (16), 281 (55), 278 (16), 277 (55) $[\text{M} - \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_2]^+$, 250 (22), 221 (33), 208 (22), 207 (100), 97 (17), 93 (23), 85 (18), 73 (33), 71 (24), 57 (33), 43 (17).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: 590.1994
gef.: 590.2005 Δ = 0.0011

D8.7 *N*-(4-Butyliminomethylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (116)

Zu einer Lösung aus *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**, 30.0 mg, 68.3 μmol , 1.00 Äq.) in CHCl_3 (3.00 mL), die mit Eisessig (3 Tropfen) auf *pH* 5 angesäuert wurde, gab man *n*-Butylamin (49.9 mg, 0.683 mmol, 10.0 Äq.) sowie MgSO_4 (400 mg) hinzu. Es wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend das Trockenmittel abfiltriert und der Filterkuchen solange mit CHCl_3 gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Nachdem die organische Phase im Vakuum entfernt worden war, wurde der Rückstand in etwas DCM aufgenommen und mit Methanol gefällt. *N*-(4-Butyliminomethylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**116**) konnte als Gemisch mit *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**) als roter Feststoff gewonnen werden.



Ausbeute: 23.0 mg

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.54

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959.9 (m), 2928.8 (m), 2870.8 (w), 2834.2 (w), 2361.7 (w), 2335.0 (w), 2165.9 (w), 2116.0 (w), 1929.4 (w), 1690.0 (s), 1648.0 (vs), 1607.7 (w), 1594.1 (s), 1571.1 (m), 1524.3 (w), 1501.6 (m), 1485.5 (w), 1456.9 (w), 1426.3 (m), 1375.1 (s), 1338.2 (s), 1301.8 (w), 1293.3 (m), 1260.2 (w), 1242.6 (m), 1219.6 (w), 1207.1 (w), 1186.3 (w), 1166.5 (m), 1135.5 (w), 1124.8 (w), 1098.6 (s), 1056.4 (w), 1014.2 (m), 975.8 (w), 954.3 (m), 919.3 (w), 872.0 (w), 858.0 (w), 836.3 (m), 808.2 (s), 789.8 (m), 759.7 (m), 747.6 (s), 732.2 (w), 661.5 (m), 627.7 (m), 610.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.92 (t, 3J = 7.4 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 1.34 - 1.39 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 1.59 - 1.67 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 3.56 (t, 3J = 7.0 Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 5.36 (s, 2H, NCH_2), 7.54 - 7.59 (m, 4H, H_{arom}), 7.68 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, H_{arom}), 7.81 - 7.86 (m, 2H, H_{arom}), 8.23 - 8.35 (m, 4H, H_{arom}), 8.28 (s, 1H, CH_2NCH), 8.42 - 8.47 (m, 2H, H_{arom}), 9.97 ppm (s, 1H, CHO)*.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 13.6, 25.5, 29.5, 43.0, 120.1, 120.6, 123.7, 123.8, 126.9, 127.0, 127.6, 127.9, 128.8, 128.9, 129.0, 129.6, 130.8, 130.9, 131.3, 131.4, 134.1, 137.1, 140.0, 159.9, 163.6, 191.6* ppm.

* Signal kann dem Edukt zugeordnet werden

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 488.0 (1.00), 511.6 nm (0.95).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 546.2 (1.00), 583.2 nm (0.81).

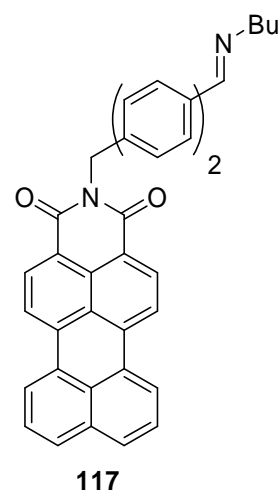
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 488 nm, $E_{488\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0123, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.97$

MS (EI): m/z (%) = 494 (10) $[M]^+$, 441 (7), 440 (31), 439 (100) $[M + 2H - C_4H_9]^+$, 422 (7), 307 (11) $[M + H - C_{12}H_{16}N_2]^+$, 306 (7) $[M - C_{12}H_{16}N_2]^+$, 305 (18), 304 (11), 278 (7), 277 (23) $[M + H - C_{13}H_{16}NO_2]^+$, 251 (10), 250 (15) $[M - C_{24}H_{21}N_2O_2]^+$, 219 (9), 125 (17).

HRMS (EI): ber.: $C_{34}H_{26}N_2O_2$ $[M]^+$: 494.1994
gef.: 494.1985 $\Delta = 0.0009$

D8.8 *N*-(4-Butyliminomethylphenylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**117**)

Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung aus *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**, 30.0 mg, 58.2 μmol , 1.00 Äq.) in CHCl_3 (3.00 mL), die zuvor mit Eisessig (3 Tropfen) auf *pH* 5 angesäuert worden war, MgSO_4 (400 mg) und *n*-Butylamin (42.6 mg, 0.582 mmol, 10.0 Äq.) gegeben. Es wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend das Trockenmittel abfiltriert und der Filterkuchen solange mit CHCl_3 gewaschen, bis dieser beinahe farblos erschien. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig DCM aufgenommen und mit Methanol gefällt. Auf diese Weise konnte ein Gemisch aus *N*-(4-Butyliminomethylphenylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**117**) und dem Edukt *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**) als roter Feststoff isoliert werden.



Ausbeute: 30.0 mg

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.31

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962.1 (m), 2361.9 (w), 2333.1 (w), 1932.0 (w), 1688.1 (m), 1647.8 (m), 1593.7 (m), 1573.9 (w), 1499.8 (w), 1412.0 (w), 1376.2 (m), 1340.0 (m), 1293.8 (w), 1258.4 (s), 1218.3 (w), 1167.5 (w), 1082.2 (s), 1012.5 (vs), 955.6 (w), 861.5 (m), 794.5 (vs), 757.5 (m), 744.1 (w), 701.9 (m), 661.4 (m), 625.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.95 (t, 3J = 7.2 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 1.31 - 1.35 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 1.50 - 1.60 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 3.23 (t, 3J = 6.5 Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}$), 5.44 (s, 2H, NCH_2), 7.60 - 7.69 (m, 6H, H_{arom}), 7.76 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.90 - 7.99 (m, 4H, H_{arom}), 8.47 (s, 1H, CH_2NCH), 8.42 - 8.50 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.59 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 10.03 ppm (s, 1H, CHO)*.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 29.5, 42.5, 120.3, 122.3, 122.5, 123.9, 124.1, 125.1, 127.1, 127.3, 127.5, 128.2, 129.0, 129.2, 130.0, 131.0, 131.5, 134.3, 137.0, 137.3, 137.4, 148.2, 163.8, 191.7* ppm.

* Signal kann dem Edukt zugeordnet werden

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 486.8 (1.00), 510.6 nm (0.95).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 545.0 (1.00), 583.8 nm (0.82).

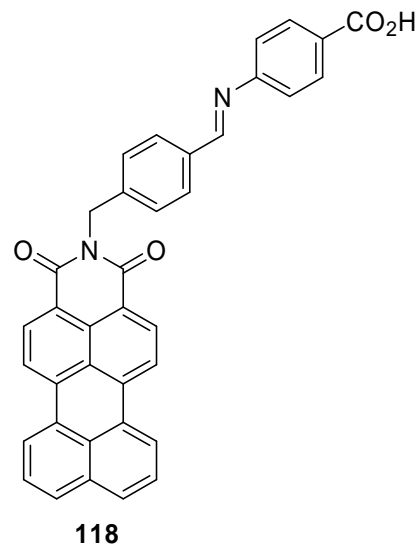
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm, $E_{487\text{nm} / 1\text{cm}}$ = 0.0202, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (EI): m/z (%) = 571 (0.37) $[M]^+$, 570 (0.70) $[M - \text{H}]^+$, 515 (11) $[M + \text{H} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 429 (6), 415 (7), 400 (7), 357 (5) $[M - \text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}]^+$, 356 (6), 355 (24), 342 (8), 341 (21), 321 (6) $[M + \text{H} - \text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}]^+$, 295 (7), 283 (10), 282 (15), 281 (52) $[M - \text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}]^+$, 277 (8) $[M + \text{H} - \text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]^+$, 266 (12), 223 (9), 222 (15), 221 (69), 209 (14), 208 (20), 207 (100), 147 (58), 133 (13), 96 (11), 73 (56).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ $[M]^+$: 570.2307
gef.: 570.2287 Δ = 0.0020

D8.9 *N*-[4-(4'-Carboxyphenyl)iminomethylbenzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**118**)

N-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**, 13.0 mg, 29.6 μmol , 1.00 Äq.) wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus DCM und Ethanol (10:4, 3.00 mL), das mit Essigsäure (3 Tropfen) auf *pH* 5 angesäuert wurde, gelöst und mit *p*-Aminobenzoesäure (40.6 mg, 0.296 mmol, 10.0 Äq.) sowie MgSO_4 (200 mg) versetzt. Man ließ den Reaktionsansatz unter Rückfluss über Nacht rühren und filtrierte anschließend das Trockenmittel ab. Der Filterkuchen wurde solange mit dem Lösungsmittelgemisch gewaschen, bis keine Färbung des Eluats mehr zu erkennen



war. Die organische Phase wurde im Vakuum entfernt, überschüssige *p*-Aminobenzoesäure durch Zugabe von Methanol gelöst und durch Filtration vom Feststoff getrennt. Auf diese Weise konnte ein Gemisch aus *N*-[4-(4'-Carboxyphenyl)iminomethylbenzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**118**) und dem Edukt *N*-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**) isoliert werden.

Ausbeute: 9.00 mg

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.54

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3118.4 (w), 2963.8 (w), 2667.8 (w), 2552.0 (w), 2362.0 (w), 2165.7 (w), 1931.7 (w), 1678.1 (s), 1648.0 (vs), 1593.5 (vs), 1570.4 (m), 1502.0 (w), 1424.7 (m), 1374.1 (s), 1338.8 (s), 1318.5 (m), 1294.7 (s), 1242.2 (m), 1167.3 (s), 1137.5 (m), 1126.1 (m), 1100.1 (m), 1056.0 (w), 1013.7 (w), 981.4 (w), 955.5 (m), 895.5 (m), 872.7 (m), 857.9 (m), 836.0 (m), 809.8 (vs), 792.6 (w), 779.9 (m), 761.7 (m), 748.3 (m), 737.6 (m), 698.4 (m), 664.3 (m), 654.0 (w), 623.8 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 : CD_3OD = 10:1): δ = 5.44 (s, 2H, NCH_2), 7.50 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, H_{PABA}), 7.63 (t, 3J = 7.5 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 7.80 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, H_{PABA}), 7.82 (s, 1H, CHNCCCH), 7.89 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.92 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, H_{phenyl}), 7.97 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, H_{arom}), 8.43 - 8.49 (m, 4H, H_{arom}), 8.59 (m, 2H, H_{arom}), 9.90 ppm (s, 1H, CHO)*.

* Signal kann dem Edukt zugeordnet werden

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 488.6 (1.00), 511.2 nm (0.97).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 547.4 (1.00), 585.7 nm (0.82).

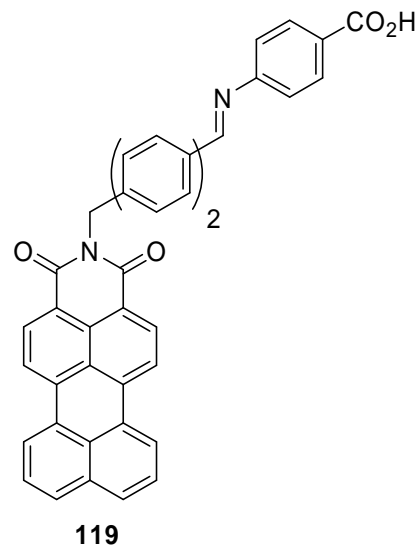
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489 \text{ nm}$, $E_{489\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0152$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.88$

MS (EI): m/z (%) = 559 (3) $[M]^+$, 558 (6) $[M - H]^+$, 439 (33) $[M + H - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 321 (50), 305 (18), 277 (32) $[M - \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_4]^+$, 250 (20) $[M - \text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4]^+$, 207 (17), 137 (59), 127 (17), 125 (21), 124 (15), 120 (64), 113 (20), 111 (38), 109 (16), 99 (33), 98 (21), 97 (63), 96 (18), 95 (24), 92 (25), 85 (62), 83 (60), 71 (76), 69 (62), 57 (100), 55 (69), 44 (67), 43 (55), 41 (47).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ $[M]^+$:	558.1580	
gef.:	558.1582	$\Delta = 0.0002$

D8.10 *N*-[4-(4'-Carboxyphenyl)iminomethylphenylbenzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**119**)

Nachdem *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**, 9.00 mg, 17.5 μmol , 1.00 Äq.) in einem zuvor mit Eisessig (2 Tropfen) auf *pH* 5 angesäuerten Gemisch aus DCM und Ethanol (10:4, 2.00 mL) gelöst worden war, wurden *p*-Aminobenzoesäure (23.9 mg, 0.175 mmol, 10.0 Äq.) sowie MgSO_4 (200 mg) zugegeben. Man ließ den Reaktionsansatz über Nacht unter Rückfluss rühren und filtrierte anschließend das Trockenmittel ab. Der Filterkuchen wurde solange mit dem Lösungsmittelgemisch gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Nach Entfernen



des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen mit Methanol, konnte *N*-[4-(4'-Carboxyphenyl)iminomethylphenylbenzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**119**) als Gemisch mit dem Edukt *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**) als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 5.00 mg

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.31

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3359.4 (m), 2959.3 (m), 2922.2 (s), 2852.3 (m), 2361.5 (w), 2337.9 (w), 1691.6 (m), 1649.6 (m), 1632.6 (m), 1595.2 (m), 1576.1 (w), 1501.6 (w), 1466.5 (m), 1425.3 (w), 1411.1 (w), 1377.4 (m), 1340.3 (w), 1293.0 (w), 1259.5 (s), 1166.8 (m), 1088.8 (s), 1014.1 (s), 955 (w), 860.8 (w), 798.2 (vs), 757.7 (m), 743.6 (m), 703.2 (m), 661.3 (m), 631.9 (w), 606.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 : CD_3OD = 10:1): δ = 5.43 (s, 2H, NCH_2), 7.45 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, H_{PABA}), 7.60 - 7.63 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.67 (t, 3J = 7.9 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 7.75 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Biphenyl}}$), 7.82 (s, 1H, CHNCCCH), 7.92 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, H_{PABA}), 7.94 - 7.96 (m, 4H, H_{arom}), 8.50 - 8.51 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$), 8.51 - 8.54 (m, 3H, H_{arom}), 8.61 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, H_{arom}), 9.99 ppm (s, 1H, CHO)*.

* Signal kann dem Edukt zugeordnet werden

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 487.6 (1.00), 510.6 nm (0.95).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 545.4 (1.00), 585.1 nm (0.81).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0189$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

MS (EI): m/z (%) = 634 (12) $[M]^+$, 516 (40), 515 (100) $[M + 2H - C_7H_5O_2]^+$, 307 (12), 306 (16), 305 (52), 278 (17), 277 (63), 257 (14), 251 (17), 250 (27), 137 (59), 125 (21), 124 (11), 120 (59), 92 (20), 69 (16), 57 (20), 44 (61).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{43}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ $[M]^+$:	634.1893	
gef.:	634.1899	$\Delta = 0.0006$

D9 Fluoreszenzmarkierung von Katalase

D9.1 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 103

Variante 1:

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-formylbenzyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**103**, 32.0 mg, 33.1 μmol) wurden bei 38 °C in NMP (20.0 mL) gelöst und mit Katalase versetzt. Dem Reaktionsgemisch fügte man eine Spatelspitze *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) hinzu und ließ den Reaktionsansatz 2 h bei 38 °C rühren. Danach wurde die Katalase durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und solange mit Chloroform und Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Färbung mehr aufwies. Auf diese Weise erhielt man gelb gefärbte Katalase. Die Enzymreaktivität wurde durch Verhalten der markierten Katalase gegenüber wässriger H_2O_2 -Lösung (30 %) getestet. Durch Versetzen einigen Flocken markierter Katalase mit einem Tropfen H_2O_2 -Lösung konnte eine starke Blasenentwicklung beobachtet werden.

Fluoreszenz (Festkörper): λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) = 483.9 (0.62), 571.1 (1.00), 594.1 (0.94).

Variante 2:

Analog Variante 1, jedoch Verwendung von DMSO (20.0 mL) an Stelle von NMP als Lösungsmittel. Man erhielt orange-gelb gefärbte Katalase. Der Aktivitätstest mit wässriger H_2O_2 -Lösung (30 %) wurde analog Variante 1 durchgeführt. Es konnte keine Blasenentwicklung beobachtet werden.

D9.2 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 105

Variante 1:

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-[(4-formylphenyl)benzyl]benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**105**, 28.0 mg, 26.9 μmol) wurden bei 38 °C in NMP (20.0 mL) gelöst und mit Katalase versetzt. Dem Reaktionsgemisch fügte man eine Spatelspitze *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) hinzu und ließ den Reaktionsansatz 2 h bei 38 °C rühren. Danach wurde die Katalase durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und solange mit Chloroform und Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Färbung mehr aufwies. Auf diese

Weise erhielt man gelb gefärbte Katalase. Die Enzymreaktivität wurde durch Verhalten der markierten Katalase gegenüber wässriger H₂O₂-Lösung (30 %) getestet. Auch hier konnte eine starke Blasenentwicklung beobachtet werden.

Variante 2:

Analog Variante 1, jedoch Verwendung von DMSO (20.0 mL) an Stelle von NMP als Lösungsmittel. Man erhielt ockergelb gefärbte Katalase. Der Aktivitätstest mit wässriger H₂O₂-Lösung (30 %) wurde analog Variante 1 durchgeführt. Es konnte keine Blasenentwicklung beobachtet werden.

D9.3 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 7

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(di-carboximid)-11,12-anhydrid (**7**, 26.0 mg, 30.6 µmol) wurden bei 38 °C in NMP (20.0 mL) gelöst und mit Katalase versetzt. Im Anschluss ließ man den Reaktionsansatz 2 h bei 38 °C rühren. Danach wurde die Katalase durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und solange mit Chloroform und Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Färbung mehr aufwies. Auf diese Weise erhielt man gelb gefärbte Katalase. Die Enzymreaktivität wurde durch Verhalten der markierten Katalase gegenüber wässriger H₂O₂-Lösung (30 %) getestet. Die Enzymreaktivität wurde durch Verhalten der markierten Katalase gegenüber wässriger H₂O₂-Lösung (30 %) getestet. Es konnte eine starke Blasenentwicklung beobachtet werden.

Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} ($I_{\text{rel.}}$) = 570.0 (1.00), 594.1 nm (0.96).

D9.4 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 72

N-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**, 20.0 mg, 34.9 µmol) wurden bei 38 °C in NMP (20.0 mL) gelöst und mit Katalase versetzt. Im Anschluss ließ man den Reaktionsansatz 2 h bei 38 °C rühren. Danach wurde die Katalase durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und solange mit Chloroform und Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Färbung mehr aufwies. Auf diese Weise erhielt man rot gefärbte Katalase. Die Enzymreaktivität wurde durch Verhalten der markierten Katalase gegenüber wässriger H₂O₂-Lösung (30 %) getestet. Die Enzymreaktivität wurde durch Verhalten der markierten Katalase gegenüber wässriger H₂O₂-Lösung (30 %) getestet. Es lies sich eine starke Blasenentwicklung beobachten.

Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} ($I_{\text{rel.}}$) = 527.8 (1.00), 574.1 (0.68), 620.3 nm (0.33).

D9.5 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 21

Eine 38 °C warme Lösung von *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-[(4-formylphenyl)benzyl]benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**21**, 10.0 mg, 13.2 μmol) in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (4.00 mL) versetzte man mit Katalase und ließ den Reaktionsansatz 3 h bei der genannten Temperatur rühren. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde die Katalase durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und so lange mit CHCl_3 gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Somit erhielt man gelb-orange markierte Katalase, deren Enzymaktivität durch Verhalten gegenüber wässriger H_2O_2 -Lösung (30 %) getestet wurde. Dazu tropfte man auf einige Flocken der gefärbten Katalase einen Tropfen H_2O_2 -Lösung, was zu heftigem Aufschäumen führte und die Enzymaktivität der markierten Katalase belegte.

Fluoreszenz (Festkörper): λ_{\max} = 590.6 nm.

D9.6 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 24

Eine 38 °C warme Lösung von *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-(4-formylbenzyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-bis(dicarboximid) (**24**, 7.00 mg, 8.85 μmol) in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (4.00 mL) versetzte man mit Katalase und ließ den Reaktionsansatz 3 h bei der genannten Temperatur rühren. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt war, wurde die Katalase durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und mehrmals mit CHCl_3 gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Auf diese Weise erhielt man gelb-orange markierte Katalase, deren Enzymaktivität durch Verhalten gegenüber wässriger H_2O_2 -Lösung (30 %) getestet wurde. Dazu wurden einige Flocken der gefärbten Katalase mit einem Tropfen H_2O_2 -Lösung versetzt, was zu Aufschäumen führte und die Enzymaktivität der markierten Katalase belegte.

D9.7 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit 12

Eine 38 °C warme Lösung von *N*-(1-Hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid (**12**, 20.0 mg, 33.5 μmol) in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (10.0 mL) versetzte man mit Katalase und ließ den Reaktionsansatz 3 h bei der genannten Temperatur rühren. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt war, wurde die Katalase durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und mehrmals mit CHCl_3 gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Auf diese Weise erhielt man gelb-orange markierte Katalase, deren Enzymaktivität durch Verhalten gegenüber wässriger H_2O_2 -Lösung (30 %) getestet

wurde. Dazu wurden einige Flocken der gefärbten Katalase mit einem Tropfen H_2O_2 -Lösung versetzt, was zu Aufschäumen führte und die Enzymaktivität der markierten Katalase belegte.

Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 589.3 \text{ nm}$.

D9.8 Versuch der Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit **4**

Eine 38 °C warme Lösung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**4**, 10.0 mg, 31.0 μmol) in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (10.0 mL) versetzte man mit Katalase und ließ den Reaktionsansatz 3 h bei der genannten Temperatur rühren. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt war, wurde die Katalase durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und mehrmals mit CHCl_3 gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Es konnte lediglich unmarkierte Katalase isoliert werden. Die Enzymaktivität wurde durch Verhalten gegenüber wässriger H_2O_2 -Lösung (30 %) getestet. Dazu wurden einige Flocken der benutzten Katalase mit einem Tropfen H_2O_2 -Lösung versetzt, was zu Aufschäumen führte.

D9.9 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit **111**

N-(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (**111**, 5.00 mg, 11.4 μmol) wurde in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (1.00 mL) gelöst und auf 38 °C erwärmt. Dazu gab man Katalase (20.0 mg) und ließ 2 h rühren. Nachdem der Ansatz abgekühlt war, wurde die Katalase durch Filtration abgetrennt und solange mit CHCl_3 gewaschen, bis keine Färbung des Lösungsmittels mehr zu erkennen war. Die Katalase wies daraufhin eine deutliche Rotfärbung auf. Anschließend wurde die Enzymaktivität der markierten Katalase getestet. Dazu wurde ein Tropfen einer mit H_2O_2 -Lösung (30 %) auf einige Flocken der Katalase getropft. Die einsetzende Schaumbildung deutete auf einen Erhalt der Enzymaktivität hin, wobei die Schaumentwicklung im Vergleich zur nicht markierten Katalase etwas geringer war.

D9.10 Fluoreszenzmarkierung von Katalase mit **113**

Eine Lösung aus *N*-[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (**113**, 14.0 mg, 31.9 μmol) in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (3.00 mL) wurde auf 38 °C erhitzt und anschließend mit Katalase (20.0 mg) versetzt. Man ließ den Ansatz 2 h rühren und trennte die Katalase, nachdem der Ansatz abgekühlt war, durch Filtration von der Reaktionslösung ab. Der Filterkuchen wurde solange mit CHCl_3 gewaschen, bis das Filtrat farblos erschien. Die isolierte Katalase wies eine rote Färbung auf. Um die Enzymaktivität der markierten Katalase zu testen, gab man einen Tropfen einer H_2O_2 -Lösung (30 %) auf wenige Flocken der

Katalase. Dabei konnte nun eine deutliche Schaumbildung beobachten. Diese wies jedoch im Vergleich zu der nicht markierten Katalase eine etwas geringere Intensität.

Fluoreszenz (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 650.4 \text{ nm}$.

D9.11 Fluoreszenzmarkierung von Katalase in verschiedenen Lösungsmitteln

D9.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung chromophorer Systeme mit Katalase (AAV)

Der eingesetzte Farbstoff (10.0 mg) wurde im jeweiligen Lösungsmittel (15.0 mL) auf 38 °C erhitzt und anschließend mit Katalase (20.0 mg) versetzt. Man ließ den Ansatz 2 h rühren und trennte die Katalase, nachdem der Ansatz abgekühlt war, durch Filtration von der Reaktionslösung ab. Der Filterkuchen wurde mehrmals mit CHCl_3 gewaschen. Um die Enzymaktivität der umgesetzten Katalase zu testen, gab man einen Tropfen einer H_2O_2 -Lösung (30 %) auf wenige Flocken der Katalase.

D9.11.2 Markierung von Katalase unter Erhalt der Enzymatischen Funktion

Gemäß AAV wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**) bzw. *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(carboximid)-11,12-anhydrid (**7**) in einem Lösungsmittel A* umgesetzt. Man erhielt jeweils rot bzw. gelb gefärbte Katalase. Bei Zugabe einer H_2O_2 -Lösung (30 %) auf wenige Flocken der Katalase, konnte eine deutliche Schaumbildung beobachten.

D9.11.3 Markierung von Katalase unter Verlust der Enzymatischen Funktion

Gemäß AAV wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**) bzw. *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(carboximid)-11,12-anhydrid (**7**) in DMSO umgesetzt. Man erhielt rot bzw. gelb gefärbte Katalase. Bei Zugabe einer H_2O_2 -Lösung (30 %) auf wenige Flocken der Katalase, konnte keine Schaumbildung beobachten werden.

D9.11.4 Markierungsversuche von Katalase unter Erhalt der Enzymatischen

Funktion

Gemäß AVV wurde *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid (**72**) bzw. *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(carboximid)-11,12-anhydrid (**7**) in einem Lösungsmittel B** umgesetzt. Man erhielt jeweils unmarkierte Katalase als graues Pulver. Bei Zugabe einer H₂O₂-Lösung (30 %) auf wenige Flocken der Katalase, konnte eine deutliche Schaumbildung beobachten.

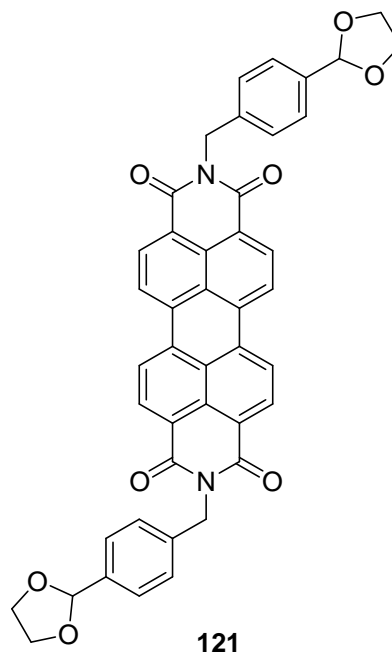
* Lösungsmittel A: DMF, *N,N*-Dimethylacetamid, 1-Methyl-2-piperidon

** Lösungsmittel B: DMPU, DMEU, Dioxan, THF, Ethylenglycoldimethylether, TMU, Ethylencarbonat, Sulfolan, *tert*-Amylalkohol, Aceton, *N*-Methylformanilid

D10 Funktionalisierte Perylenbisimide

D10.1 *N,N'*-Bis-[4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzyl]perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**121**)

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid (**120**, 200 mg, 509 μmol), 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin (11.9 g, 1.53 mmol) und eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat wurden in Chinolin (5.00 mL) suspendiert und 4 h auf 180 °C erhitzt. Nach dem Erkalten erhielt man eine dunkelrot gefärbte Reaktionsmischung, welche mit einer Lösung von KOH (0.50 g) in MeOH (50.0 mL) versetzt wurde. Der dadurch entstehende Feststoff dieser Suspension wurde mittels Zentrifugation (4000 U/min) von der überstehenden Lösung abgetrennt. Der Feststoff wurde erneut mit der oben beschriebenen KOH/MeOH-Lösung versetzt und zentrifugiert. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhielt man nach Trocknen des Feststoffs das Bisacetal **121** in Form eines dunkelroten Pulvers.



Ausbeute: 292 mg (**121**, 408 μmol , 80 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3 /Eisessig 20:1): 0.00

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2885.9 (w), 2360.1 (w), 2336.2 (w), 1702.9 (m), 1694.7 (s), 1654.7 (vs), 1591.0 (vs), 1576.3 (s), 1507.1 (w), 1431.8 (s), 1401.8 (s), 1370.8 (s), 1338.2 (vs), 1244.7 (s), 1224.0 (m), 1172.6 (s), 1068.2 (vs), 1021.0 (s), 999.0 (s), 982.3 (s), 912.7 (s), 853.3 (m), 848.0 (m), 819.4 (m), 809.1 (vs), 793.8 (m), 775.2 (m), 745.5 (vs), 716.5 (w), 656.0 cm^{-1} (m).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 461.8 (0.23), 493.0 (0.60), 528.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 535.9 (1.00), 579.5 (0.49), 630.6 nm (0.10).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $E_{490\text{nm}} / 1\text{cm} = 0.0133$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.94$

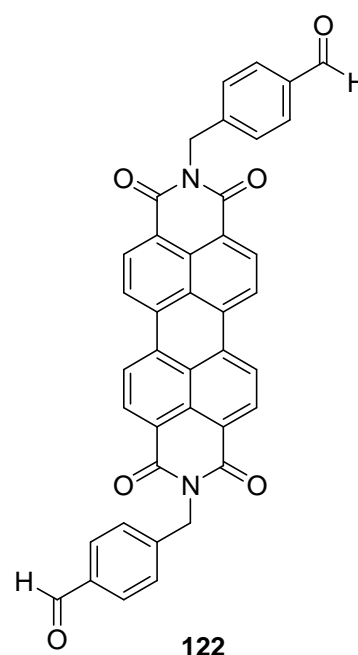
MS (EI): m/z (%) = 716 (12) $[M + H]^+$, 715 (45) $[M]^+$, 714 (100) $[M - H]^+$, 671 (13) $[M - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 670 (33) $[M - H - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 669 (26), 626 (12) $[M - H - 2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 535 (17), 162 (93), 149 (60).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$ $[M]^+$: 714.2002
gef.: 714.2003 $\Delta = 0.0001$

$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$ [714.7]	ber. (%):	C: 73.94	H: 4.23	N: 3.92
	gef. (%):	C: 71.80	H: 4.03	N: 4.01

D10.2 *N,N'*-Bis-(4-formylbenzyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**122**)

Eine Suspension des Bisacetals **121** (60.0 mg, 84.0 μmol) in THF (20.0 mL) wurde mit wässriger HCl-Lösung (2 M, 0.30 mL) versetzt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der sich Feststoff durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt. Nach mehrmaligem Waschen mit H_2O wurde der Feststoff für 12 h bei 110 °C getrocknet. Man erhielt auf diese Weise den Bisaldehyd **122** in Form eines grünschwarzen Feststoffs.



Ausbeute: 47.0 mg (**122**, 75.0 μmol , 89 %)

R_f (Kieselgel, CHCl_3 /Eisessig 20:1): 0.00

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2359.0$ (m), 2338.0 (m), 1695.4 (vs), 1657.7 (vs), 1608.6 (s), 1591.5 (vs), 1576.2 (s), 1506.4 (w), 1437.1 (m), 1401.8 (m), 1367.1 (vs), 1339.1 (s), 1328.4 (vs), 1302.3 (m), 1245.4 (m), 1213.3 (m), 1168.0 (m), 1129.6 (w), 1010.3 (m), 995.0 (m), 854.3 (m), 834.5 (m), 810.2 (vs), 792.4 (s), 773.3 (m), 745.4 (vs), 725.1 (m), 667.7 cm^{-1} (m).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460.8 (0.23), 492.6 (0.61), 528.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536.4 (1.00), 580.4 (0.49), 631.2 nm (0.10).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.01227$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 1.00$

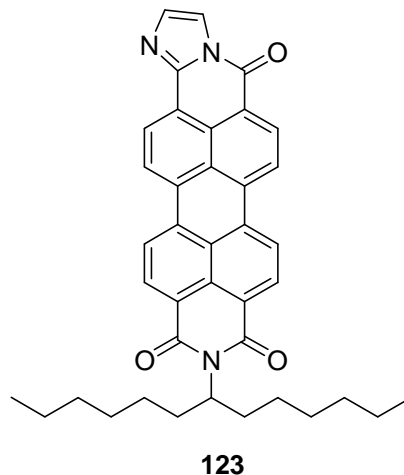
MS (EI): m/z (%) = 628 (11) $[M + H]^+$, 627 (37) $[M]^+$, 626 (100) $[M - H]^+$, 488 (36), 487 (10), 302 (14), 44 (23).

HRMS (EI):	ber.: $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_6$ $[M]^+$:	626.1478	
	gef.:	626.1488	$\Delta = 0.0010$

$\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ [626.6]	ber. (%):	C: 76.67	H: 3.54	N: 4.47
	gef. (%):	C: 74.75	H: 3.32	N: 4.31

D10.3 2-(1-Hexylheptyl)-imidazo[2,1-a]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8(2H)-trion (**123**)

2-(1-Hexylheptyl)-10,11-dihydroimidazo[2,1-a]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8(2H)-trion (**38**, 10.0 mg, 16.7 μ mol) wurde in Chinolin gelöst und 18 h in einer Mikrowellenapparatur (200 W, 230 °C, 1.00 bar) erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde in CHCl_3 (30.0 mL) aufgenommen und mit einer wässrigen HCl-Lösung (2 M, 100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde solange mit CHCl_3 extrahiert bis sie farblos erschien. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und der Rückstand 1 Tag bei 110 °C getrocknet. Man erhielt auf diese Weise **123** als violetten Feststoff.



Ausbeute: 9.55 mg (**123**, 16.0 μ mol, 96 %)

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 50:1): 0.27

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.78 (t, 3J = 5.5 Hz, 6H, CH_3), 1.16 – 1.38 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.79 - 1.91 (m, 2H, CHCH_2), 2.11 - 2.34 (m, 2H, CHCH_2), 5.06 - 5.24 (m, 1H, NCH), 7.36 (d, 3J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.81 (d, 3J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 8.42 - 8.65 ppm (m, (H, CH_{arom}))

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 365.6 (0.16), 428.5 (0.11), 541.7 (1.00), 569.2 nm (0.96).

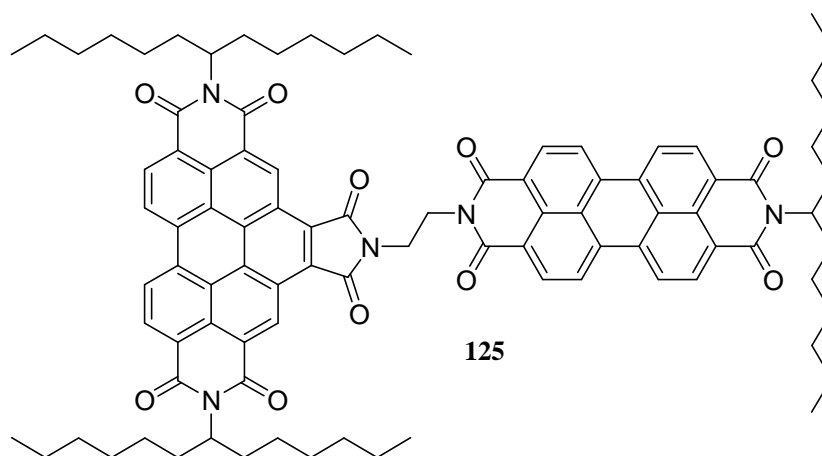
Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 608.1 (1.00), 665.4 nm (0.73).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 540 nm, $E_{540\text{nm}} / 1\text{cm}$ = 0.0088, Referenz: S-13 mit 1.00): Φ = 0.13

MS (EI): m/z (%) = 597 (23) $[M + H]^+$, 596 (11) $[M]^+$, 415 (89) $[M + H]^+$, 414 (80) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 343 (100), 269 (30), 241 (34), 149 (39).

HRMS (EI): ber.: C₃₉H₃₇N₃O₃ [M]⁺: 595.2835
 gef.: 595.2800 Δ = 0.0035

D10.4 N²,N³-[Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarboxyl-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid)]-N¹,N^{1'}-(1,2-ethyl)-[N^{2'}-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)] (125)



2-(1-Hexylheptyl)imidazo[2,1-*a*]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8(2H)-trion (**38**, 30.0 mg, 46.9 μmol, 1.50 Äq.) und *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarbonyl-2,3,8,9-bis(carboximid)-11,12-anhydrid (**7**, 18.0 mg, 31.3 μmol, 1.00 Äq.) wurden in Chinolin (1.00 mL) gelöst und 18 h in einer Mikrowellenapparatur (230 W, 210 °C, 1.00 bar) erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde in CHCl₃ (30.0 mL) aufgenommen und mit einer wässrigen 2 M HCl-Lösung (2 M, 50.0 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde solange mit CHCl₃ extrahiert bis sie farblos erschien. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und das Rohprodukt mehrmals säulenchromatographisch an Kieselgel (43 – 63 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃/Isohexan (3:1) aufgereinigt. Der Bichromophor **125** eluierte dabei jeweils als intensiv rot-orange fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 5.00 mg (**125**, 3.46 μmol, 15 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.25

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.5 (s), 2924.8 (vs), 2855.1 (s), 1769.5 (w), 1731.9 (m), 1702.2 (s), 1663.4 (vs), 1624.7 (m), 1593.6 (m), 1579.5 (w), 1456.2 (w), 1436.5 (m), 1406.8 (m), 1362.2 (m), 1341.7 (m), 1319.1 (s), 1275.9 (w), 1246.0 (w), 1172.5 (w), 966.6 (w), 942.8 (w), 852.1 (w), 810.0 (s), 765.4 (m), 747.3 (w), 658.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, CH_3), 0.80 (t, 3J = 7.1 Hz, 6H, CH_3), 0.87 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.15 - 1.39 (m, 48H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.82 - 1.95 (m, 6H, NCHCH_2), 2.19 - 2.35 (m, 6H, NCHCH_2), 4.44 (t, 3J = 5.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.74 (t, 3J = 5.0 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 5.12 - 5.18 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 5.20 - 5.27 (m, 2H, $\text{NCH}(\text{CH}_2)_2$), 8.50-8.57 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.50-8.57 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.10 - 9.23 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.41 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.37 ppm (s, 2H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 13.9, 14.0, 22.5, 22.6, 26.8, 26.9, 29.1, 29.2, 29.7, 31.6, 31.7, 32.3, 37.3, 39.7, 54.7, 55.2, 122.8, 123.0, 123.1, 123.5, 125.0, 126.4, 126.8, 127.8, 128.0, 129.4, 129.8, 131.6, 131.8, 135.2, 163.9, 168.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 354.2 (0.44), 370.6 (0.54), 408.0 (0.23), 435.0 (0.57), 465.1 (0.95), 489.6 (0.60), 528.2 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 536.3 (1.00), 581.5 (0.48), 632.0 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 371 nm, $E_{371\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0090, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

(CHCl_3 , λ_{exc} = 435 nm, $E_{435\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0096, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

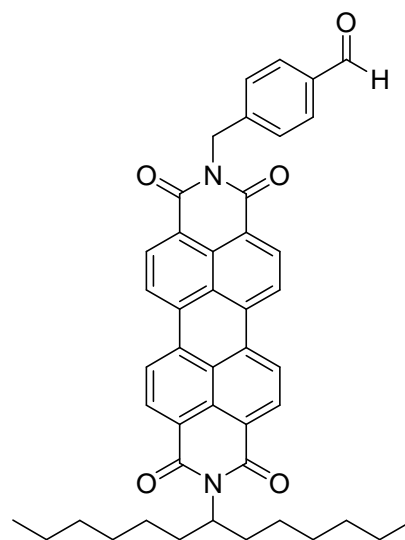
(CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0101, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): Φ = 1.00

MS (FAB $^-$): m/z (%) = 1447 (3) $[M]^+$, 1446 (5) $[M - H]^+$, 1445 (6) $[M - 2H]^+$, 1264 (2) $[M - H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1263 (2) $[M - 2H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1262 (2) $[M - 3H - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 1082 (1) $[M - H - 2\text{C}_{13}\text{H}_{26}]$, 977 (11), 965 (30), 951 (15), 777 (18), 692 (16), 509 (10), 482 (15), 439 (22), 384 (14), 153 (30).

HRMS (FAB⁺): ber.: C₉₃H₉₉N₅O₁₀ [*M*]⁺: 1446.7425
gef.: 1446.7515 Δ = 0.0090

D10.5 *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-[4-formylbenzyl]perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**126**)

Der *N*-(1-Hexylheptyl)-*N*'-[4-hydroxymethylbenzyl]perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (25.0 mg, 36.1 μmol, 1.00 Äq.) wurde in DMSO (2.00 mL) gelöst, mit wässriger HBr-Lösung (48%, 67.0 μmol, 1.86 Äq.) versetzt und 24 h auf 110 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion goß man den Ansatz auf wässrige HCl-Lösung (50.0 mL, 2 M). Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit CHCl₃ mehrmals extrahiert, bis die organische Phase farblos erschien. Die organische Phase wusch man erneut mit wässriger HCl-Lösung (50.0 mL, 2 M) und extrahierte nochmals mit CHCl₃, bis die organische Phase erneut keine Färbung mehr aufwies. Nach dem Trocknen über MgSO₄



126

wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt unter Lichtausschluss säulenchromatographisch über Kieselgel (63 - 200 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl₃ und EtOH (50:1) aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in wenig CHCl₃ aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhielt **126** nach dem Trocknen als roten Feststoff.

Ausbeute: 17.0 mg (**126**, 24.6 μmol, 78 %)

R_f (Kieselgel, CHCl₃/EtOH 50:1): 0.22

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 1.19–1.39 (m, 16H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.86–1.92 (m, 2H, CHCH₂), 2.23–2.29 (m, 2H, CHCH₂), 5.18 (tt, ³*J* = 5.9 Hz, ³*J* = 9.3 Hz, 1H, NCH), 5.43 (s, 2H, NCH₂), 7.69 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 2H, OCHCCHCH), 7.84 (d, ³*J*(H,H) = 8.4 Hz, 2H, OCHCCHCH), 8.46 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{perylene}), 8.50 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{perylene}), 8.56 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{perylene}), 8.59 – 8.65 (m, 2H, CH_{perylene}), 9.97 ppm (s, 1H, CHO).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.5 (0.22), 491.3 (0.60), 527.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 538.1 (1.00), 579.0 (0.52), 628.4 nm (0.14).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0437, Referenz: S-13 mit 1.00): Φ = 1.00

MS (EI): m/z (%) = 691 (35) $[M]^+$, 509 (100) $[M - \text{C}_{13}\text{H}_{26}]^+$, 374 (14), 346 (19), 44 (15).

HRMS (EI): ber.: $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$ $[M]^+$: 690.3094
gef.: 690.3069 Δ = 0.0025

E Anhang

E1 Nomenklatur der Perylen- bzw. Benzoperylenfarbstoffe

Die Benennung der Perylen- bzw. Benzoperylenfarbstoffe gestaltet sich nach den strengen Regeln der IUPAC-Nomenklatur als äußerst problematisch, da diese für eine systematische Namensfindung derart verschachtelter Heterocyclen nicht ausgelegt ist. Eine exakte Bezeichnung gelingt nur sehr aufwendig und führt nicht in allen Fällen zu einem eindeutigen Ergebnis. Die einfachen Perylenfarbstoffe werden hierbei nach dem größten im Molekül vorhandenen Heterocyclus, üblicherweise dem Isochinolin, benannt. Diese Systematik wird jedoch selbst bei CAS nicht konsequent und logisch angewandt, so dass in dieser Arbeit die Benennung der Perylenfarbstoffe nach der in der Literatur üblichen Weise erfolgte. Hierbei wurden Perylenfarbstoffe durchgängig als Perylenderivate betrachtet und als Perylenmonoinide bzw. Perylenbisimide bezeichnet. Analog verhält es sich bei den Benzoperylenfarbstoffen, welche als Benzoperylenbisimide bzw. Benzoperylentrisimide angesehen wurden. Soweit jedoch möglich, wurde die systematische Benennung der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen mit Unterstützung des Programms ChemDraw Ultra 7.0.1 (2002) durchgeführt.

E2 Abkürzungen und Akronyme

Abb.	Abbildung
AIBN	Azobisisobutyronitril
Äq.	Äquivalent(e)
ber.	berechnet
bzw.	Beziehungsweise
CD	Circularer Dichroismus
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
CS	<i>charge seperated state</i>
δ	chemische Verschiebung
d	Tag(e)
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMEU	<i>N,N</i> -Dimethylethylenurethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMPU	<i>N,N</i> -Dimethylpropylenurethan
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
eV	Elektronenvolt
Fa.	Firma
FRET	<i>Förster-Resonanzenergietransfer</i>
gef.	Gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
HMBC	<i>heteronuclear multiple-bond correlation</i>
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (<i>proton magnetic resonance spectroscopy</i>)
HSQC	<i>heteronuclear single-quantum correlation</i>
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	<i>intersystem crossing</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
$[M]^+$	Molekülionenpeak
mg	Milligramm

MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
μL	Mikroliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse/Ladung
NADPH	Nicotinsäureamid-Adenosin-Dinucleotid-Phosphat
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	<i>parts per million</i>
R	Rest
R_f	<i>retention factor</i>
RT	Raumtemperatur
S-13	<i>N,N'</i> -Bis-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) (1)
<i>sec</i>	sekundär
SET	<i>single electron transfer</i>
t	(Reaktions-)Zeit
TEA	Triethylamin
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
THF	Tetrahydrofuran
TFA	Trifluoressigsäure
TMU	Tetramethylurethan
UV/Vis	ultraviolett/visible
W	Watt
z.B.	zum Beispiel

E3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Allgemeine Struktur der Perylenbisimide 1 , Perylenmonoimidmonoanhydride 2 , Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (3) und der Perylenmonoimide (4).	2
Abb. 2: Allgemeine Struktur der Benzo[ghi]perylentrisimide 5 und Benzo[ghi]perylenbis- imide 6	3
Abb. 3: Jablonski-Termschema eines chromophoren Systems mit den Potentialkurven zu den Singulettzuständen S_0 und S_1 bzw. des Triplettzustands T_1	5
Abb. 4: Mögliche Orientierungen der dipolaren Übergangsmomente in einem bichromophoren System. ^[35]	8
Abb. 5: Benzo[ghi]perylenbisimidmonoanhydrid 7 , lineares Benzoperylenbisimid 8 und Benzoperylenmonoimid 9	11
Abb. 6: Allgemeine Struktur der Benzo[ghi]perylenbisimide 6 und Benzo[ghi]perylen- monoimidmonoanhydride 10	12
Abb. 7: Darstellung von Benzoperylenanhydriden ausgehend von den entsprechenden Perylenderivaten (oben); Darstellung angularer Benzo[ghi]perylenbisimidmono- anhydriden 10 ausgehend von Perylen-3,4-dicarboximiden 3 (unten).	13
Abb. 8: Synthese von <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)benzo[ghi]perylen-3,4,6,7-hexacarbonsäure-3,4- dicarboximid-6,7-anhydrid (12).	13
Abb. 9: Links: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (magenta) von 12 im Vergleich zu 11 (rot). Rechts: Chromophor 12 in Chloroform gelöst unter UV-Licht. ..	14
Abb. 10: HOMO (links) und LUMO (rechts), des Methylderivats des Chromophors 12 DFT-B3LYP).	15
Abb. 11: Struktur des Bisimids 13 (oben); UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 13 (unten).	17
Abb. 12: Struktur des Bisimide 14 - 19	19
Abb. 13: Oben: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (magenta) von 19 im Vergleich zu 13 (rot). Unten: Dünnschichtchromatogramm von 19 aus dem Reaktions- gemisch (linke Spur), nach saurer Aufarbeitung (mittlere Spur) und 12 (rechte Spur). ...	19
Abb. 14: Synthese von 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylamin ausgehend von Cyanobenzal- dehyd. ^[25] 21	
Abb. 15: Synthese (oben) und Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 20 in CD_2Cl_2 (unten).	22

Abb. 16: Synthese der aldehydfunktionalisierten angularen Benzoperylenbisimide 21 und 24 (oben), Oxidation von Benzylalkoholderivaten zu Benzaldehydderivaten mit DMSO/HBr nach <i>Li et al.</i> (unten)	23
Abb. 17: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums in CD_2Cl_2 von 21	24
Abb. 18: Synthese von Dioxolan-2-yl)biphenyl-4-methylamin. ^[27]	25
Abb. 19: Synthese von 23 (oben); Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 23 (mitte) und 24 (unten) in CD_2Cl_2	27
Abb. 20: Mechanismus der Iminbildung. ^[53]	27
Abb. 21: Synthese der Imine 25 bzw. 26	28
Abb. 22: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von 25 und 26 in CD_2Cl_2 (kleine Grafik).	29
Abb. 23: Synthese der Imine 27 bzw. 28	30
Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum von 27 und 28 in CD_2Cl_2 (kleine Grafik).....	31
Abb. 25: Synthese der Imine 29 bzw. 30	31
Abb. 26: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von 29 und 30 (kleine Grafik) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (10:1).	32
Abb. 27: Synthese von <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-3,4,6,7-tetracarbonsäure- 3,4,6,7-dicarboximid (31).....	34
Abb. 28: Übersicht der eingesetzten Diamine sowie Verbindungsnummern und Fluoreszenzquantenausbeute der entsprechenden Benzoperylenbisimide (oben); Synthese der aminfunktionalisierten Benzoperylenbisimide 32 - 37 (unten).	35
Abb.29: Struktur des literaturbekannten Perylenamidinimids 38 (links) sowie des nicht gebildeten Benzoperylenamidinimids 39 (rechts).....	36
Abb. 30: SET-Mechanismus zur Fluoreszenzdesaktivierung ^[33]	37
Abb. 31: Struktur der Alkohole 40 bzw. 22 sowie der Carbonsäure 41	38
Abb. 32: Berechnete Orientierungen der dipolaren Übergangsmomente angularer Benzoperylenbisimide (B3-LYP / 6-311G).	40
Abb. 33: Berechnete Orientierungen der dipolaren Übergangsmomente von Perylen- monoimiden (links) und Benzoperylentrisimiden (rechts) (B3-LYP / 6-311G).	40
Abb. 34: Singulett-sauerstoff-Phosphoreszenz in luftgesättigter Toluol-Lösung sensibilisiert durch 13 im Vergleich zu Benzoperylentrisimiden 5 und dem etablierten Tetraphenylporphyrin (TPP).	41
Abb. 35: Unkorrigierte Phosphoreszenz von 13 in festem Toluol bei 77 K im Vergleich zu Benzoperylentrisimiden 5	42

Abb. 36: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 13 in einem PMMA-Lumineszenz-solarkollektor.....	43
Abb. 37: Literaturbekannte Perylenamidine 42 - 45 (R = Aromat oder Aliphat, R' = 1-Hexylheptyl).....	44
Abb. 38: Synthese des aromatischen Amidins 46	45
Abb. 39: Mögliche Regioisomere von 46	45
Abb. 40: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 46 (oben) sowie 46 in CHCl ₃ gelöst unter UV-Licht (unten).....	47
Abb. 41: Synthese des aromatischen Amidins 47	48
Abb. 42: Ausschnitt des ¹ H-Spektrums von 47	49
Abb. 43: Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum von 47	50
Abb. 44: Synthese der Benzoterrylenderivate 49 - 52 . ^[70]	51
Abb. 45: Versuch der Darstellung der Benzoterrylenderivate 49 bzw. 51	52
Abb. 46: Kernsubstituierte Perylenmonoimide.	53
Abb. 47: Synthesemöglichkeiten monohalogenierter Benzoperylenmonoimidmonoanhydride.	54
Abb. 48: Synthese der bromierten Benzoperylenmonoimidmonoanhydride ausgehend von 12 (oben) und Perylenmonoimid 11 (mitte) und Vergleich der Fluoreszenz von 62a/62b (unten rechts) mit 12 in CHCl ₃ unter UV-Licht (unten links).	56
Abb. 49: Synthese der iodierten Benzoperylenmonoimidmonoanhydride ausgehend von 12 (oben) und Perylenmonoimid 11 (mitte) und Vergleich der Fluoreszenz von 64a/64b (unten rechts) mit 12 in CHCl ₃ unter UV-Licht (unten links).	58
Abb. 50: Synthese von 9,10-Dinitro- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid 55 . ^[12]	59
Abb. 51: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 55	60
Abb. 52: Synthese von 9,10-Dinitro- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-3,4:6,7-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-6,7-anhydrid 65	61
Abb. 53: HMBC-NMR-Kopplungen von 65	62
Abb. 54a: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (magenta) von 65 im Vergleich zu 55 (rot).	63
Abb. 54b: Vergleich der Fluoreszenz von 12 (links) und 65 (rechts) in CHCl ₃ unter UV-Licht.	63
Abb. 55: Synthese von 9-Amino- <i>N</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4-dicarboximid 56 . ^[12]	64
Abb. 56a: Reduktion von 65	65

Abb. 56b: Möglicher Mechanismus der Bildung von Perimidinderivaten ausgehend von 1,8-Diaminonaphthalinderivaten.	66
Abb. 57a: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 67 in CHCl ₃ (oben) sowie spektroskopische Daten in verschiedenen Lösungsmitteln (unten).	67
Abb. 57b: HOMO (links) und LUMO (rechts), des Methylderivats des Chromophors 67 (DFT-B3LYP).	68
Abb. 57c: GPC-Messung von 67 (M_n = 852 g/mol, PD = 1.04).	68
Abb. 58: Struktur des Diamins 66 und Dihydroxylamins 68	69
Abb. 59: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 68 in CHCl ₃ (oben) sowie spektroskopische Daten in verschiedenen Lösungsmitteln (unten).	70
Abb. 60: Allgemeine Struktur von Perylenbisimid-Benzoperylentrisimid-Bichromophore. ..	71
Abb. 61: Darstellung des Bichromophors 71	73
Abb. 62: UV/Vis-Absorptions- (blau)- und Fluoreszenzspektrum (magenta) des Bichromophors 71 im Vergleich zu den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 12 (orange) und 70 (grün).	74
Abb. 63: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 71 in einem PMMA-Lumineszenz-solarkollektor.	75
Abb. 64: Darstellung des Bichromophors 73	76
Abb. 65: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 73	77
Abb. 66: Darstellung (oben) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (unten) von 74 . ..	79
Abb. 67: Literaturbekannter Bichromophor 75 . ^[38b]	79
Abb. 68: Darstellung des Bichromophors 76	80
Abb. 69: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 76	81
Abb. 70: Darstellung (oben) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (unten) von 77 . ..	83
Abb. 71: Darstellung (oben) sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (unten) von 78 . ..	85
Abb. 72: Darstellung des Bichromophors 79	87
Abb. 73: Absorptions- (blau)- und Fluoreszenzspektrum (magenta) des Bichromophors 79 im Vergleich zu den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 65 (orange) und 70 (grün).	87
Abb. 74: <i>Bechamp</i> -Reduktion des Bichromophors 79	89
Abb. 75: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = λ_{ex} = 490 nm; rot = λ_{ex} = 560 nm) von 81	90
Abb. 76: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 81 in verschiedenen Lösungsmitteln.	91

Abb. 77: Reaktionsprodukte der katalytischen Hydrierung von 79 (oben) sowie UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren in CHCl_3 (mitte) (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 550 \text{ nm}$; rot = $\lambda_{\text{ex}} = 560 \text{ nm}$) und spektroskopische Daten in verschiedenen Lösungsmitteln (unten)	92
Abb. 78: Homogene Benzoperylenbisimidbichromophore 86 - 88 . ^[38a, 91]	94
Abb. 79: Darstellung (oben) sowie UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (unten) von 89	95
Abb. 80: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 90	96
Abb. 81: Darstellung von 90	97
Abb. 82: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (magenta) von 90 sowie UV/Vis-Absorptionsspektrum der monochromophoren Verbindung 13 (rot).	98
Abb. 83: Allgemeine Struktur der Corrole 91 und Porphyrine 92	99
Abb. 84: Corrol-Perylenbisimid-Bichromophore 93 - 95	100
Abb. 85: Synthese homogen substituierter Corrole	101
Abb. 86: Synthese des Corrol-Benzoperylenbisimid-Bichromophors 98	102
Abb. 87: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 98	103
Abb. 88: Oben: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) von 98 im Vergleich mit UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 13 (rot) und C2 (violett); Unten: Struktur der Corrolreferenz 101	104
Abb. 89: Synthese des Corrol-Benzoperylenbisimid-Bichromophors 102	105
Abb. 90: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 573 \text{ nm}$; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) von 102 im Vergleich mit den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 13 (rot) und 101 (violett).	106
Abb. 91: Synthese der Corrol-Benzoperylenbisimid-Bichromophore 104 und 106	109
Abb. 92: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 104	110
Abb. 93: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 419 \text{ nm}$; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$) von 104 im Vergleich mit den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 103 (rot) und 101 (braun).	110
Abb. 94: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 568 \text{ nm}$; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) von 106 im Vergleich mit den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 105 (rot) und 101 (braun).	112
Abb. 95: Struktur des lateral heterocyclischer Perylenbisimids 107 . ^[108]	113
Abb. 96: Synthese des Bichromophors 109	114

Abb. 97: Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums von 109	115
Abb. 98: UV/Vis-Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (magenta = $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$; grün = $\lambda_{\text{ex}} = 546 \text{ nm}$) von 109 im Vergleich mit den UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 108 (rot) und 101 (braun).....	116
Abb. 99: Allgemeine Struktur der Perylenmonoimide 3	117
Abb. 100: Herstellung von <i>N</i> -[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]perylene-3,4-dicarb- oximid (110).	118
Abb. 101: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 110 in CD_2Cl_2	119
Abb. 102: Absorptions (blau)- und Fluoreszenzspektrum (magenta) von 110 im Vergleich zu 4 (rot).	120
Abb. 103: Herstellung von <i>N</i> -(4-Formylbenzyl)perylene-3,4-dicarboximid (111).....	121
Abb. 104: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 111 in CDCl_3	122
Abb. 105: Herstellung von <i>N</i> -{[4-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenyl]benzyl}perylene-3,4- dicarboximid (112).	123
Abb. 106: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 112 in CD_2Cl_2	124
Abb. 107: Herstellung von <i>N</i> -[(4-Formylphenyl)benzyl]perylene-3,4-dicarboximid (113)....	125
Abb. 108: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von 113 in CDCl_3	126
Abb. 109: Herstellung der Imine 114 bzw. 115	127
Abb. 110: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von 115 und 114 (kleine Graphik) in CD_2Cl_2	128
Abb. 111: Herstellung der Imine 116 bzw. 117	129
Abb. 112: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von 116 und 117 (kleine Graphik) in CD_2Cl_2	130
Abb. 113: Herstellung der Imine 118 bzw. 119	131
Abb. 114: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von 118 und 119 (kleine Graphik) in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (10:1).....	132
Abb. 115: Aus Rinderleber isoliertes Katalasemonomer mit Hämgruppe und NADPH. ^[111]	133
Abb. 116: Allgemeine Darstellung der Reaktion aldehydfunktionalisierter Chromophore mit primären Aminogruppen der Katalase.	134
Abb. 117: Katalase unbehandelt (oben links), Katalase mit 103 markiert (oben mitte), Katalase mit 105 markiert (oben rechts); Festkörperfluoreszenzspektrum (magenta) und Festkörperfluoreszenzanregungsspektrum (blau) der mit 103 markierten Katalase (unten).	135

Abb. 118: Katalase unbehandelt (oben links), Katalase mit 21 markiert (oben mitte), Katalase mit 24 markiert (oben rechts); Festkörperfluoreszenzspektrum (magenta) und Festkörperfluoreszenzanregungsspektrum (blau) der mit 21 markierten Katalase (unten).	137
Abb. 119: Katalase unbehandelt (oben links), Katalase mit 111 markiert (oben mitte), Katalase mit 113 markiert (oben rechts); Festkörperfluoreszenzspektrum (magenta) und Festkörperfluoreszenzanregungsspektrum (blau) der mit 111 markierten Katalase (unten).	138
Abb. 120: Allgemeine Darstellung der Reaktion von Chromophoren mit Carbonsäureanhydridfunktion mit primären Aminogruppen der Katalase.	138
Abb. 121: Katalase mit 72 , 7 und 12 markiert (oben von links nach rechts), Festkörperfluoreszenzspektrum(magenta) und Festkörperfluoreszenzanregungsspektrum (blau) der mit 72 markierten Katalase (unten).....	139
Abb. 122: Markierungsversuche von Katalase mit 72 und 7 in verschiedenen Lösungsmitteln	140
Abb. 123: Synthese der Perylenbisimide 121 und 122	142
Abb. 124: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 121	143
Abb. 125: Synthese der Perylenamidinimide 38 und 123 nach <i>Langhals et al.</i> ^[116]	144
Abb. 126: Alternative Synthese des Perylenamidinimids 123	145
Abb. 127: Literaturbekannter Bichromophor 75 . ^[38b]	146
Abb. 128: Mögliche alternative Syntheseroute für 125	147
Abb. 129: Synthese des Bichromophors 125	148
Abb. 130: Ausschnitt des ¹ H-NMR-Spektrums von 125	149
Abb. 131: UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Bichromophors 125	149
Abb. 132: Angulares Benzo[ghi]perylenmonoimidmonoanhydrid 12 und angularen Bisimide 13 - 19	150
Abb. 133: Aldehydfunktionalisierte Bisimide 21 bzw. 24 und die Imine 25 - 30 (oben); Aminfunktionalisierte Bisimide 32 - 37 (unten).	151
Abb. 134: Benzoperylenamidinimide 46 bzw. 47 (links); kernsubstituierte Benzoperylenmonoimidmonoanhydride 62 und 64 - 67 (mitte und rechts).....	152
Abb. 135: Bichromophore Systeme auf Basis angularer Benzoperylenbisimide.	153
Abb. 136: Homogene Benzoperylen-Benzoperylen-Bichromophore 89 und 90a/b	154
Abb. 137: Corrol-Bichromophore 98 , 102 , 104 und 106 (links) sowie 109 (rechts).....	154

Abb. 138: Aldehydfunktionalisierte Monoimide 111 bzw. 113 (links) und die Imine 114 - 119 (rechts).	155
Abb. 139: Fluoreszenzstandard 125	156

E4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Bernd Böck
Geburtstag:	10.12.1981
Geburtsort:	Fürstenfeldbruck
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Ausbildungsdaten

09/1988 - 07/1992	Besuch der Grundschule in Hattenhofen
09/1992 - 07/1993	Hauptschule Günzlhofen
09/1993 - 06/2002	Viscardi-Gymnasium Fürstenfeldbruck
28.06.02	Abitur (Viscardi-Gymnasium Fürstenfeldbruck)
10/2002 - 06/2003	Bundeswehr Grundwehrdienst (Bischofswiesen)
10/2003 - 09/2006	Bachelorstudium der Chemie, LMU München
26.09.06	Bachelor of Science (B.Sc.) Chemie
10/2006 - 09/2008	Masterstudium der Chemie, LMU München
30.09.08	Master of Science (M.Sc.) Chemie
seit 11/2008	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Heinz Langhals (LMU München)

Förderungen

11/2009 – 10/2011	Graduiertenstipendium nach dem Bayerischen Eliteförderungsgesetz
-------------------	--

Publikationen und Patente

- H. Langhals, B. Böck, '*Orthogonale Benzoperylentetracarbonsäurebisimide und neue Benzoperylenhexacarbonsäuretrisimide und Perylendicarbonsäureimide*', *Ger. Offen.* DE 102010023469.0 (11.06.**2010**).
- H. Langhals, B. Böck, L. Flamigni '*Angulare Benzoperylentetracarbonsäurebisimide*', *Ger. Offen.* DE 102011109254.8 (01.08.**2011**).
- L. Flamigni, A. Zanelli, H. Langhals, B. Böck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* eingereicht am 16.06.**2011**.
- H. Langhals, B. Böck, T. Schmid, A. Marchuk, *Chemistry*, eingereicht am 31.08.**2011**.

E5 Literaturverzeichnis

-
- ¹ N. Wiberg, *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlag, Berlin, 101. Auflage, **1995**, 166.
- ² R. Willstätter, A. Stoll, *Untersuchungen über Chlorophyll*, Springer-Verlag, Berlin **1913**
- ³ H. Wackenroder, *Geigers Magazin der Pharmazie* **1831**, 33, 144
- ⁴ F.L. Hünefeld, *Die Chemismus in der thierischen Organization*, Brockhaus Verlag, Leipzig, **1840**.
- ⁵ H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309-1343.
- ⁶ (a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, 180, 385-398.
(b) 'The Photosynthetic Reaction Center', Eds. J. R. Norris, J. Deisenhofer, Academic Press, San Diego, **1993**. (c) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* (London), **1995**, 374, 517-521.
- ⁷ M. Kardos, D. R. P.276357, **1913**; *Friedländers fortschrittl. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- ⁸ (a) H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 477-498. (b) H. Langhals, *Helv. Chim. Acta.* **2005**, 88, 1309-1343.
- ⁹ W. Neugebauer (I. G. Farbenind.) D.R.P. 486491, 10.06.**1926**; *Chem. Zentralbl.* **1930**, I, 1222.
- ¹⁰ G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* DE 1130099 B1, 24. Mai **1962**; *Chem. Abstr.* **1962**, 57, P11346f.
- ¹¹ (a) H. Langhals, *Ger. Pat.* 3016764, 30. April **1980** (*Chem. Abstr.* 1982, 96, P70417x). (b) H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716 (*Chem. Abstr.* 1981, 95, R9816q). (c) A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934.
- ¹² L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1229-1244.
- ¹³ H. Langhals, S. Demming, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733-748.
- ¹⁴ H. Langhals, S. Demming, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230.
- ¹⁵ H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529-535.
- ¹⁶ H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- ¹⁷ N. Riehl (Hrsg.), *Einführung in die Lumineszenz*; Verlag Karl Thieme KG, München, **1971**
- ¹⁸ (a) C.R. Ronda, *Luminescence - from Theory to Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, **2008** (b) Y. Narukawa, *J.Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, 43, 354002
DOI: 10.1088/0022- 3727/43/35/ 354002

-
- ¹⁹ H. Ebert, *Spektroskopie und Beugung I*, Vorlesungsskriptum, 2. Ausgabe, LMU München, **2005**
- ²⁰ H. Chomse, W. Lutzenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 238, 236–240.
- ²¹ (a) J. C. del Valle, J. Catalan, F. Amat-Guerri, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1993**, 72, 49–53. (b) S. Reindl, A. Penzkofer, *Chem. Phys.*, **1996**, 429–438. (c) A. T. Gradyushko, A. N. Sevchenko, K. N. Solovyov, M. P. Tsvirko, *Photochem. Photobiol.*, **1970**, 11, 387–400.
- ²² SAGE, Charles, Ian, Malvern, Worcs. WR14 3PS, GB, EP979293990, (01.07.1997)
- ²³ P. Fischer, *DBZ - Deutsche Briefmarken-Zeitung*, **2011**, 3, 28–29.
- ²⁴ L. Turner, W. S. Ryu, H. C. Berg *J. Bacterial.* **2000**, 182, 2793–2801.
- ²⁵ S. L. Zhang, H. C. Tan, B. J. Hanson, E. E. Ooi, *J. Virol. Methods* **2010**, 167(2), 172–7.
- ²⁶ H. H. Zhao, N. Hou, W. Wang, *Guang Pu*, **2009**, 29 (6), 1647–50.
- ²⁷ H. Langhals, T. Becherer, J. Lindner, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4328–4336.
- ²⁸ (a) B. Böck, *Masterarbeit* **2008**, Ludwig-Maximilians-Universität, München.
(b) H. Langhals, B. Böck, *Ger. Offen.* DE 102010023469.0 (11.06.2010).
- ²⁹ (a) T. Förster, *Naturwiss.* **1946**, 33, 166–175; *Chem. Abstr.* **1947**, 41, 36668. b) T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 6. Folge, 2, 55–75; *Chem. Abstr.* **1949**, 43, 31172. (c) T. Förster, *Z. Naturforsch.* **1949**, 4a, 321–327.
- ³⁰ L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem.* **1978**, 47, 819–846.
- ³¹ (a) T. M. Jovin, D. J. Arndt-Jovin, *FRET microscopy: Digital imaging of fluorescence resonance energy transfer. Application in cell biology. In Cell Structure and Function by Microspectrofluometry*, E. Kohen, J. G. Hirschberg and J. S. Ploem. Academic Press, London, **1989**, 99–117 (b) J. R. Silvius, I. R. Nabi, *Molec. Membr. Bio.* **2006**, 23, 5–16.
- ³² (a) P. D. Laible, R. S. Knox, T. G. Owens, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102 (9), 1641–1648.
(b) B. Kê, *Photosystem II*. In: *Photosynthesis: photobiochemistry and photobiophysics*, Kluwer Academic, **2001**, 199–322.
- ³³ A. Esterbauer, *Dissertation*, **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ³⁴ H. Langhals, A. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16777 – 16782.
- ³⁵ D. Lamb, Vorlesung „Biophysikalische Chemie“ **2009**, Ludwig-Maximilians- Universität München.
- ³⁶ H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559–4562.
- ³⁷ S. Kirner *Dissertation*, **1998**, Ludwig-Maximilians-Universität München.

-
- ³⁸ (a) H. Langhals M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2481 – 2485. (b) S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 172-174. (c) H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16777-16782.
- ³⁹ H. Langhals, S. Grundner, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2373-2376.
- ⁴⁰ E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616 - 4625.
- ⁴¹ H. Hopff, H. R. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 2315 - 2333.
- ⁴² P. Blanke, *Dissertation*, **2002**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ⁴³ H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641-4645.
- ⁴⁴ L. Flamigni, A. Zanelli, H. Langhals, B. Böck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* eingereicht 16.06. **2011**
- ⁴⁵ H. Langhals, „*Farbstoffe*“ Vorlesungsskriptum, 1. Ausgabe, LMU München, **2011**
- ⁴⁶ (a) Y. Nagao, Y. Abe and T. Misono, *Dyes and Pigments* **1985**, 6, (4), 303-311. (b) H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 3016764 (30.04 **1980**); *Chem. Abstr.* **1982**, 96, P70417x.
- ⁴⁷ O. Ouari, F. Chalier, R. Bonaly, B. Pucci, P. Tordo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 2299-2307.
- ⁴⁸ C. Li, Y. Xu, M. Lu, Z. Zhao, L. Liu, Z. Zhao, Y. Cui, P. Zheng, X. Ji, G. Gao *Synlett* **2002**, 12, 2041–2042
- ⁴⁹ M. A. Ismail, A. Batista-Parra, Y. Miao, W. D. Wilson, T. Wenzler, R. Brun, D. W. Boykin, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13, 6718-6726.
- ⁵⁰ N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519.
- ⁵¹ (a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636-3638. (b) A. R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* **1993**, 47, 221-230.
- ⁵² H. Schiff, *Liebigs Ann. Chem.* **1864**, 131, 118-119.
- ⁵³ H. R. Pfaendler, R. Knorr, *Organische Chemie 2*, München **1999**, Uni-Druck, 73-79.
- ⁵⁴ K. Moonen, C. V. Stevens, *Synthesis* **2005**, 20, 3603-3612.
- ⁵⁵ H. Langhals, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2481 – 2485.
- ⁵⁶ H. Langhals, S. Sprenger, M.-T. Brandherm, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 481- 486.
- ⁵⁷ H. Langhals, A. Obermeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6144-6151.
- ⁵⁸ (a) H. Langhals, T. Pust, *Green and Sustainable Chem.* **2011**, 1, 1-6. b) H. Langhals, T. Pust, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 291-294.
- ⁵⁹ M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society*, **1950**, 9, 14-19.
- ⁶⁰ K.H. Pfoertner, *Photochemistry. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**.

-
- ⁶¹ G. O. Schenk, K.G. Kinkel, H. J. Mertens, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 584, 125.
- ⁶² (a) M. Prein, W. Adam, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 519–538. (b) O. Shimomura, T. Goto, F. H. Johnson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1977**, 74 (7), 2799–802.
- ⁶³ (a) <http://www.hemotec-gmbh.com/singulett-sauerstoff-geraete/index.html> (**30.08.2011**).
(b) <http://www.sanfte-zahnheilkunde.de/index.php?plink=parodontitis-heilen-ohne-chirurgie> (**30.08.2011**)
- ⁶⁴ (a) J. J. M. Lamberts, D. C. Neckers, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 474–484. (b) D. C. Neckers, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 649–656. (c) D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1989**, 47, 1.
- ⁶⁵ (a) H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716–718, *Chem. Abstr.* **1981**, 95, R9816q. (b) A. Goetzberger, W. Greubel, *Appl. Phys.* **1977**, 14, 123–139. (c) R. L. Garrin, *Rev. Sci. Instr.* **1960**, 31, 1010.
- ⁶⁶ (a) I. Lukac, H. Langhals *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3524–3528. (b) H. Langhals, S. Sprenger, M. T. Brandherm, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 481–486.
- ⁶⁷ H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189–1193.
- ⁶⁸ F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3959–3967.
- ⁶⁹ T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 94–98
- ⁷⁰ H. Langhals, S. Poxleitner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 797–800.
- ⁷¹ H. Langhals, A. Walter, E. Rosenbaum, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 11055–11059.
- ⁷² H. Langhals, J. Büttner, P. Blanke, *Synthesis*, **2005**, 364–366.
- ⁷³ L. Feiler, *Dissertation*, **1995**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ⁷⁴ Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 15. Auflage **1984**.
- ⁷⁵ F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3715–3725.
- ⁷⁶ R. A. Benkeser, P. A. Brumfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 73, 4770–4773.
- ⁷⁷ (a) F. Radner, *Acta. Chim. Scand.* **1983** B37, 65–67. (b) L. Eberson, F. Radner, *Acta. Chim. Scand.* **1985** B39, 343.
- ⁷⁸ M. J. S. Dewar, T. Mole, E. W. T. Warford, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3576 – 3581.
- ⁷⁹ W. König, *Angew. Chem.* **1955**, 67 (5), 157.
- ⁸⁰ W. König, *J. Prakt. Chem.* **1925**, 112, 1–36.
- ⁸¹ W. Ismailsky, *Dissertation*, **1913**, Universität Dresden.
- ⁸² A. Béchamp, *Annales de chimie et de physique* **1854**, 42, 186–196.

-
- ⁸³ (a) D. W. Cameron, E. L. Samuel, *Austr. J. Chem.* **1976**, 29 (11), 2499-2509. (b) Y. Morita, T. Aoki, K. Fukui, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41 (10), 1793-1796.
- ⁸⁴ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 661, 1-37.
- ⁸⁵ H.G.O. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 22. Auflage **2004**.
- ⁸⁶ F. Paolucci et al., *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry* **2009**, 203(2-3), 166-176.
- ⁸⁷ V. B. Bojinov, A. I. Venkova, N. I. Georgiev, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **2009**, B143(1), 42-49.
- ⁸⁸ J. Klitschke, *Dissertation*, **2008**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ⁸⁹ (a) H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 654-659. (b) H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 998-1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 952-955.
- ⁹⁰ L. Flamigni, A. Zanelli, H. Langhals, B. Böck, *Phys. Chem. Chem. Phys.* eingereicht am 16.06.2011.
- ⁹¹ A. Walter, *Dissertation*, **2011**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ⁹² S. Stark, S. Gangl, D. Hermann, A. Parusel, G. Grabner, G. Köhler, *Book of Abstracts, 219th ACS National Meeting*, San Francisco, CA, 26. – 30 .3. **2000**.
- ⁹³ G. Xuefeng, G. Zhenhai, L. Hongxia, A. Yasuyuki, Z. Deqing, Z. Daoben, I. Osamu J. *Phys. Chem. A* **2003**, 107, 9747-9753.
- ⁹⁴ D. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836-850.
- ⁹⁵ B. Ventura, A. Degli Esposti, B. Koszarna, D. T. Gryko, L. Flamigni, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1559 – 1566.
- ⁹⁶ (a) Z. S. Yoon, J. H. Kwon, M.-C. Yoon, M. K. Koh, S. B. Noh, J. L. Sessler, J. T. Lee, D. Seidel, A. Aguilar, S. Shimizu, M. Suzuki, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14128 – 14134. (b) N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, N. Yoshida, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 493 – 500. (c) M. J. Crossley, P. J. Santic, R. Walton, J. R. Reimers, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2777 – 2787. (d) L. Flamigni, M. R. Johnston, L. Giribabu, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3938 – 3947.
- ⁹⁷ L. Flamigni, B. Ventura, M. Tasior, D. T. Gryko, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 803 – 813.
- ⁹⁸ M. Tasior, D. T. Gryko, M. Cembor, J. S. Jaworski, B. Ventura, L. Flamigni, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 247-259.
- ⁹⁹ L. Flamigni, B. Ventura, M. Tasior, T. Becherer, H. Langhals, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 169-183
- ¹⁰⁰ R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1111-1121.
- ¹⁰¹ B. Koszarna, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2006**, 71 (10), 3707 - 3717.

-
- ¹⁰² L. Flamigni, A. I. Ciuciu, H. Langhals, B. Böck, D. T. Gryko *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, Manuskript in Arbeit.
- ¹⁰³ J. Salbeck, H. Kunkely, H. Langhals, R. W. Saalfrank, J. Daub, *Chimia* **1989**, *43*, 6-9.
- ¹⁰⁴ R. Paolesse, F. Sagone, A. Macagnano, T. Boschi, L. Prodi, M. Montalti, N. Zaccheroni, F. Bolletta, K. M. Smith, *J. Porphyr. Phthalocya.* **1999**, *3*(5), 364-370.
- ¹⁰⁵ L. Shi, H.-Y. Liu, K.-M. Peng, X.-L. Wang, L. L. You, J. Lu, L. Zhang, H. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*(26), 3439-3442.
- ¹⁰⁶ M. Tasior, D. T. Gryko, *Heterocycles* **2007**, *71*(12), 2735-2742.
- ¹⁰⁷ A. Obermeier, *Dissertation*, **2008**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ¹⁰⁸ S. Kinzel, *Dissertation*, **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ¹⁰⁹ (a) P. Chelikani, *Cell. Mol. Life Sci.* **2004**, *61*, 192-208. (b) M. Lange, *Dissertation* **2006**, Universität Duisburg-Essen. (c) O. Pestovsky, S. Stoian, E. L. Bominaar, X. Shan, E. Munck, L. Que, A. Bakac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (42), 6871-6874.
- ¹¹⁰ T. J. Reid, M. R. N. Murthy, A. Sicignano, N. Tanaka, W. D. L. Musick, M. G. Rossmann *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 4767-71.
- ¹¹¹ http://www.demochem.de/Grafik/catalase_picture.gif **30.08.2011**.
- ¹¹² (a) J. W. Choi, E. K. Shin, S. H. Ha, H. A. Kim, Y. H. Kim, Y. S. Kim, T. W. Hahn, *Mol. Biotechnol.* **2007**, *35*(3), 237-241. (b) W. W. A. Zuurmond, P. N. J. Langendijk, P. D. Bezemer, H. E. J. Brink, J. J. De Lange, A. C. Van Loenen, *Acta Anaesthesiol. Scand.* **1996**, *40*(3), 364-367.
- ¹¹³ (a) T. J. Sexton, *Poultry Science* **1979**, *58*, 1034-1044. (b) D. A. Georges, *Biol. & Pharm. Bull.* **2002**, *25*, 1600-1603.
- ¹¹⁴ H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2479-2480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2427-2428.
- ¹¹⁵ H. Langhals, Tim Pust, *Spectrochim. Acta A* **2010**, *77*, 541-544.
- ¹¹⁶ H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. von Unold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 143-145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 201-203.
- ¹¹⁷ R. H. de Wolfe „*The Chemistry of Amidines and Imidates*“ (Ed.: S. Patai), John Wiley & Sons, London **1975**, Kapitel 8.