

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

Untersuchung des Förster-Resonanzenergietransfers anhand von Modellverbindungen: Einfluss von Abstand und Orientierung der Chromophore



Christian Dietl
aus
Augsburg, Deutschland

2013

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Professor Dr. Heinz Langhals betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 23.07.2013

.....
Christian Dietl

Dissertation eingereicht am	23.07.2013
1. Gutachter:	Prof. Dr. Heinz Langhals
2. Gutachter:	Prof. Dr. Paul Knochel
Mündliche Prüfung am	07.10.2013

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2010 bis Mai 2013 unter Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die interessante Themenstellung und sein mir entgegengebrachtes Vertrauen. Seine fürsorgliche Unterstützung in sämtlichen theoretischen und praktischen Fragen, sowie die ausgezeichneten Arbeitsbedingung im Arbeitskreis bildeten das Fundament und Gerüst dieser Arbeit.

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

Bei meinen Arbeitskollegen Dr. Patricia Braun, Dr. Alexander Hofer, Markus Herman, Moritz Eberspächer, Dominik Zgela, Dr. Sherif Aly Moez, Thorben Schlücker, Tanja Schmid, Matthias Zwiener und Dr. Bernd Böck bedanke ich mich für die stets kameradschaftliche und heitere Arbeitsatmosphäre.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meiner Labornachbarin Dr. Patricia Braun für die vielen guten fachlichen Gespräche und vor allem für die menschliche Unterstützung, welche mich stets in den schwierigen Phasen motivierte und antrieb. Zudem danke ich ihr für die geleisteten Korrekturarbeiten.

Bei meinen Kooperationspartner Dr. Stefan Wuttke aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Thomas Bein bedanke ich mich für die fruchtbare und intensive Zusammenarbeit, sowie für die vielfachen abwechslungsreichen Besuche im Labor.

Zusätzlicher Dank geht an meine Forschungspraktikanten Sandra Wiedbrauk, Andreas Zimpel, Daniel Scharr, Stephan Dorsch und Henrik Hintze, die durch ihre gewissenhafte und engagierte Arbeitsleistung zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank geht ausdrücklich an alle Mitarbeitern des Departments Chemie. Insbesondere die Durchführung der umfangreichen Analytik wäre ohne die Hilfe vieler Kollegen gar nicht möglich gewesen. Einzeln bedanke ich mich bei Carolin Janker für die Messung der Extinktionskoeffizienten sowie die Aufnahme von IR-, UV/Vis- und Fluoreszenzspektren, bei Claudia Dubler und Dr. David Stephenson für die Messung der NMR-Spektren, bei Sabine

Saurer und Robert Eichner für die Durchführung der Elementaranalytik, bei Brigitte Breitenstein, Sonja Kosak und Dr. Werner Spahl für massenspektrometrischen Analysen sowie bei Dr. Peter Mayer für die Röntgenstrukturanalysen.

Des Weiteren möchte ich meinen Freunden danken, besonders meinen Kommilitonen, die mich immer tatkräftig und mit der nötigen humorvollen Art und Weise durch die Höhen und Tiefen des Chemiestudiums begleitet haben.

Meinen Eltern, Regina und Robert Dietl, danke ich in besonderer Weise. Ihr habt mich fortwährend durch das ganze Chemiestudium unterstützt. Ihr seid mein großes Vorbild.

Letztendlich gilt mein allergrößter Dank meiner Freundin Patricia, die mich zu jeder Zeit meiner Arbeit bedingungslos unterstützte. Durch deine große Liebe hast du mir es in schwierigen Zeiten leicht gemacht an meinem Weg festzuhalten. Ich danke dir für deine Liebe.

Christian Dietl

*Wenn die Menschen nur über das sprächen, was sie
begreifen, dann würde es sehr still auf der Welt sein.*

-Albert Einstein

Für Patricia

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Farbstoffe: Vom Altertum bis in die Neuzeit	1
1.2 Lösliche Perylenfarbstoffe	2
1.3 Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)	5
2. Problemstellung	11
3. Theoretischer Teil	13
3.1 Einfluss des Orientierungsfaktors κ auf den Förster-Resonanzenergietransfer	13
3.1.1 Einleitung	13
3.1.2 Darstellung von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren mit Phenyl-, Naphthyl-, Anthranyl- und Pyrenylbrücken	17
3.1.3 Darstellung von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren mit Bicyclo[2.2.2]octanyl-, Cubyl- und Diamantylbrücken	32
3.1.4 Darstellung von neuartigen Perylenfarbstoffen mit <i>N-tert</i> -Alkylresten ^[72] und deren Eignung als Modellfarbstoffe für FRET	51
3.1.5 Darstellung von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren mit Bicyclo[2.2.2]octanylbrücken mit steigender Rigidität	76
3.2 Einfluss des Abstands R auf den Förster-Resonanzenergietransfer	88
3.3 Funktionalisierung von metall-organischen Gerüsten mit Perylenfarbstoffen	102
3.3.1 Einleitung	102
3.3.2 Funktionalisierung der unterkoordinierten Metallzentren von MIL-101(Cr) mit Perylenfarbstoffen ^[121]	105
3.3.3 Funktionalisierung von MOFs durch Einbau eines Perylenfarbstoffs in das Netzwerk	120
4. Zusammenfassung	133
5. Experimenteller Teil	135
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken	135
5.2 Analytische Methoden und verwendete Gerätschaften	137
5.3 Allgemeine Synthesevorschriften	140
5.3.1 Synthese von unsymmetrisch-substituierten Perylenbisimiden	140
5.3.2 Synthese von substituierten Benzoperylen-trisimiden	140

5.3.3	<i>Sonogashira-Kreuzkupplung</i> zur Funktionalisierung von Monochromophoren mit endständigen Alkinen.....	140
5.3.4	<i>Sonogashira-Kreuzkupplung</i> zur Darstellung bichromophorer Farbstoffsysteme.....	141
5.3.5	Entfernung von Silylschutzgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid an Farbstoffsystemen	141
5.4	Dargestellte Verbindungen	142
5.4.1	Vorstufen.....	142
5.4.1.1	(4-Ethynylphenylethynyl)trimethylsilan ^[42] (12).....	142
5.4.1.2	1,5-Diiodonaphthalin ^[44] (17).....	143
5.4.1.3	1,5-Di[4-(2-methylbut-3-in-2-ol)]naphthalin ^[44] (18).....	143
5.4.1.4	1,5-Diethylnaphthalin ^[44] (19).....	144
5.4.1.5	(5-Ethynyl-naphthalin-1-ylethynyl)trimethylsilan (20).....	145
5.4.1.6	4-(Anthracen-9-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol ^[45] (26).....	146
5.4.1.7	9-Ethynylanthracen ^[45] (27).....	147
5.4.1.8	1,6-Dinitropyren ^[46] (30).....	148
5.4.1.9	1,6-Diaminopyren ^[46] (31).....	149
5.4.1.10	1-(2,2-Dibromomethyl)adamantan ^[47] (34).....	149
5.4.1.11	1-Ethynyladamantan ^[47] (35).....	150
5.4.1.12	2,5-Dioxocyclohexan-1,4-dicarbonsäurediethylester ^[48] (40).....	151
5.4.1.13	2,5-Dioxobicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester ^[48] (41).....	152
5.4.1.14	2,5-Bisdithianbicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester ^[48] (42) ...	153
5.4.1.15	Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester ^[48] (43).....	154
5.4.1.16	Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dimethanol ^[49] (44).....	154
5.4.1.17	Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd ^[49] (45).....	155
5.4.1.18	1,4-Bis(2,2-dibromovinyl)bicyclo[2.2.2]octan ^[50] (46).....	156
5.4.1.19	1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan ^[50] (47).....	157
5.4.1.20	(4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)trimethylsilan (48).....	157
5.4.1.21	5,9-Dibrompentacyclo[5.3.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,9} .0 ^{4,8}]deca-6,10-dion-6-ethylenketal ^[54] (56).....	158
5.4.1.22	5,9-Dibrompentacyclo[5.3.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,9} .0 ^{4,8}]deca-6,10-dion ^[54] (57).....	159
5.4.1.23	Cuban-1,4-disäure ^[55] (58).....	160
5.4.1.24	Cuban-1,4-disäuremethylester ^[55] (59).....	161

5.4.1.25	Cuban-1,4-dimethanol ^[59] (60)	162
5.4.1.26	Cuban-1,4-dicarbalddehyd ^[59] (61)	163
5.4.1.27	1,4-Bis(2,2-dibromovinyl)cuban ^[59] (62)	164
5.4.1.28	1,4-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]cuban ^[59] (63)	165
5.4.1.29	(4-Ethinylcuban-1-ylethinyl)trimethylsilan ^[59] (64)	166
5.4.1.30	4,9-Dibromdiamantan ^[69] (68)	166
5.4.1.31	4,9-Bis(2,2-dibromethyl)diamantan (69)	167
5.4.1.32	4,9-Diethinyldiamantan (70)	168
5.4.1.33	(4-Ethinyl diamantan-9-ylethinyl)trimethylsilan (71)	169
5.4.1.34	1,6-Dibromdiamantan ^[71] (75)	170
5.4.1.35	1,6-Bis(2,2-dibromethyl)diamantan (76)	171
5.4.1.36	1,6-Diethinyldiamantan (77)	172
5.4.1.37	(1-Ethinyl diamantan-6-ylethinyl)trimethylsilan (78)	173
5.4.1.38	2-Chlor- <i>N</i> -(1-ethyl-1-methylpropyl)acetamid ^[76] (84)	173
5.4.1.39	2-Chlor- <i>N</i> -(1,1-diethylpropyl)acetamid ^[76] (85)	174
5.4.1.40	2-Chlor- <i>N</i> -(1,1-dipropylbutyl)acetamid ^[76] (86)	175
5.4.1.41	2-Chlor- <i>N</i> -(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)acetamid ^[76] (87)	176
5.4.1.42	1-Ethyl-1-methylpropylamin ^[76] (88)	176
5.4.1.43	1,1-Diethylpropylamin ^[76] (89)	177
5.4.1.44	1,1-Dipropylbutylamin ^[76] (90)	178
5.4.1.45	Phentermin ^[76] (91)	179
5.4.1.46	Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure ^[79] (112)	179
5.4.1.47	1,4-Diaminobicyclo[2.2.2]octan-Dihydrochlorid ^[79] (113)	180
5.4.1.48	1,4-Diaminobicyclo[2.2.2]octan ^[79] (114)	181
5.4.1.49	4,9-Diazidodiamantan ^[71] (116)	182
5.4.1.50	4,9-Diaminodiamantan ^[71] (117)	182
5.4.1.51	1,6-Diazidodiamantan ^[71] (118)	183
5.4.1.52	1,6-Diaminodiamantan ^[71] (119)	184
5.4.1.53	1,4-Diaminocuban-Dihydrochlorid ^[82] (122)	185
5.4.1.54	3-Hydroxyadamantan-1-carbonsäure ^[87] (131)	185
5.4.1.55	3-(2-Chloracetamido)adamantan-1-carbonsäure ^[87] (132)	186
5.4.1.56	3-(2-Chloracetamido)adamantan-1-carbonsäuremethylester ^[87] (133)	187
5.4.1.57	3-Aminoadamantan-1-carbonsäuremethylester ^[87] (134)	188

5.4.1.58	3- <i>tert</i> -Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäuremethylester ^[87] (135)	189
5.4.1.59	3- <i>tert</i> -Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäure ^[87] (136)	190
5.4.1.60	3- <i>tert</i> -Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäureamid ^[87] (137)	190
5.4.1.61	3- <i>tert</i> -Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonitril ^[87] (138)	191
5.4.1.62	3-Aminoadamantan-1-carbonitril ^[87] (139)	192
5.4.1.63	3-Aminomethyladamantan-1-ylamin (140)	193
5.4.1.64	1-Adamantanmethylamin (142)	194
5.4.1.65	<i>trans</i> -1,4-Dibromcyclohexan- <i>trans</i> -1,4-dicarbon säuredimethylester (144a) und <i>cis</i> -1,4-Dibromcyclohexan- <i>cis</i> -1,4-dicarbon säuredimethylester ^[91] (144b)	195
5.4.1.66	Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dicarbon säuredimethylester ^[91] (145)	196
5.4.1.67	Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dimethanol ^[93] (146)	196
5.4.1.68	1,4-Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilanyloxymethyl)cyclohexa-1,3-dien ^[51] (147)	197
5.4.1.69	1,8-Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilanyloxymethyl)tricyclo[6.2.2.0 ^{2,7}]dodeca-4,9-dien-3,6-dion ^[51] (148)	198
5.4.1.70	1,8-Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilanyloxymethyl)tricyclo[6.2.2.0 ^{2,7}]dodeca-4,9-dien-3,6-diol ^[51] (149)	199
5.4.1.71	1,8-Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilanyloxymethyl)tricyclo[6.2.2.0 ^{2,7}]dodeca-2,4,6,9-tetraen ^[51] (150)	200
5.4.1.72	1,4-Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilanyloxymethyl)benzobicyclo[2.2.2]octan ^[51] (151)	201
5.4.1.73	1,4-Bis(hydroxymethyl)benzobicyclo[2.2.2]octan ^[51] (152)	201
5.4.1.74	Benzbicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd ^[51] (153)	202
5.4.1.75	1,4-Diethinylbenzobicyclo[2.2.2]octan ^[51] (154)	203
5.4.1.76	9,10-Bis(chlormethyl)anthracen ^[102] (157)	204
5.4.1.77	9,10-Bis(acetoxymethyl)anthracen ^[103] (158)	205
5.4.1.78	9,10-Bis(acetoxymethyl)-9,10-ethanoanthracen ^[104,105] (159)	206
5.4.1.79	9,10-Bis(hydroxymethyl)-9,10-ethanoanthracen ^[51] (160)	207
5.4.1.80	9,10-Ethanoanthracen-9,10-biscarbaldehyd ^[51] (161)	207
5.4.1.81	9,10-Bis(ethinyl)-9,10-ethanoanthracen ^[51] (162)	208
5.4.1.82	9,10-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]anthracen ^[106] (165)	209
5.4.1.83	9,10-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]triptycen ^[106] (166)	210
5.4.1.84	9,10-Diethinyltriptycen ^[106] (167)	211
5.4.1.85	[(10-Ethinyltriptycen-9-yl)ethinyl]trimethylsilan (168)	212

5.4.1.86	1,4-Bis(trimethylsilyl)ethinyl]bicyclo[2.2.2]octanyl-1,3-butadiin (174)....	213
5.4.1.87	1,4-Bis(ethinyl)bicyclo[2.2.2]octanyl-1,3-butadiin (175)	214
5.4.2	Dargestellte Farbstoffe	215
5.4.2.1	2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ^[38] (9).....	215
5.4.2.2	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(5-iodopyridin-2-yl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) ^[38] (10) ..	216
5.4.2.3	2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethinylphenylethinyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (13).....	217
5.4.2.4	2-[5-(4-Ethinylphenylethinyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (11).....	218
5.4.2.5	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinylphen-4-ylethinyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (14)	220
5.4.2.6	2-[5-(Phenylethinyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (15).....	222
5.4.2.7	<i>N,N''</i> -Bis-(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -[5-(phenylethinyl)pyridin-2-yl]benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (16)	224
5.4.2.8	2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(5-trimethylsilanylethinyl)naphthalin-1-ylethinyl]pyridin-2-yl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (21)	225
5.4.2.9	2-[5-(5-Ethinyl)naphthalin-1-ylethinyl]pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (22)	227
5.4.2.10	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinyl)naphthalin-5-ylethinyl]pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (23)	229
5.4.2.11	2-(5-Aminonaphthalin-1-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (24).....	231
5.4.2.12	<i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> ¹ -[<i>N</i> -(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(1,5-naphthalin)perylene-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (25).....	231

5.4.2.13	2-[5-(Anthracen-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (28)	233
5.4.2.14	2-(6-Aminopyren-1-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (32).....	235
5.4.2.15	<i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> ¹ -[<i>N</i> -(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(1,6-pyren)perylene-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (33).....	236
5.4.2.16	2-(5-Adamantan-1-ylethynylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (36).....	237
5.4.2.17	2-[5-(3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (37).....	239
5.4.2.18	<i>N,N</i> ¹ -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> ² -(5-adamantan-1-ylethynylpyridin-2-yl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (38)	241
5.4.2.19	<i>N,N</i> ¹ -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> ² -[5-(3,3-dimethylbut-1-in-1-yl)pyridin-2-yl]benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (39)	243
5.4.2.20	2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (49)	244
5.4.2.21	2-[5-(4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (50).....	246
5.4.2.22	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethynylbicyclo[2.2.2]octan-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (51).....	248
5.4.2.23	2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(6-trimethylsilanylethynylcuban-3-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (65)	250
5.4.2.24	2-[5-(6-Ethynylcuban-3-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (66)	251
5.4.2.25	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethynylcuban-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (67).....	253
5.4.2.26	2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethynyldiamantan-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'ef'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (72)	255

5.4.2.27	2-[5-(4-Ethinyldiamantan-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (73)	257
5.4.2.28	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-4-ethinyldiamantan-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)hexon (74)	258
5.4.2.29	2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(1-trimethylsilanylethinyldiamantan-6-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (79)	260
5.4.2.30	2-[5-(1-Ethinyldiamantan-6-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (80)	262
5.4.2.31	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinyldiamantan-6-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (81)	264
5.4.2.32	2-Adamantan-1-yl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (82)	266
5.4.2.33	2- <i>tert</i> -Butyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (83)	268
5.4.2.34	2- <i>tert</i> -Pentyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (92)	269
5.4.2.35	2-(1-Ethyl-1-methylpropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (93)	271
5.4.2.36	2-(1,1-Diethylpropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (94)	272
5.4.2.37	2-Cumyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (95)	274
5.4.2.38	2-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (96)	275
5.4.2.39	<i>N</i> -(<i>tert</i> -Butyl)perylene-3,4-dicarboximid (97)	277
5.4.2.40	<i>N</i> -(<i>tert</i> -Pentyl)perylene-3,4-dicarboximid (98)	278
5.4.2.41	<i>N</i> -(1-Adamantyl)perylene-3,4-dicarboximid (99)	279
5.4.2.42	<i>N</i> -(Cumyl)perylene-3,4-dicarboximid (100)	281

5.4.2.43	<i>N,N</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(<i>tert</i> -butyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (101).....	282
5.4.2.44	<i>N,N</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(<i>tert</i> -pentyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (102).....	284
5.4.2.45	<i>N,N</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(1-ethyl-1-methylpropyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (103).....	286
5.4.2.46	<i>N,N</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(1,1-diethylpropyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (104).....	287
5.4.2.47	<i>N,N</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(1-adamantyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (105).....	289
5.4.2.48	<i>N,N</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(cumyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (106).....	291
5.4.2.49	<i>N,N</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (107).....	293
5.4.2.50	<i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> ¹ -[<i>N</i> -(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(1,4-bicyclo[2.2.2]octan)perylene-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (115).....	295
5.4.2.51	<i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> ¹ -[<i>N</i> -(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(4,9-diamantan)-perylene-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (120).....	297
5.4.2.52	<i>N</i> ² , <i>N</i> ³ -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N</i> ¹ -[<i>N</i> -(1-hexylheptyl)- <i>N</i> -(1,6-diamantan)perylene-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (121).....	298
5.4.2.53	2,2-Dimethyl-11-(1-hexylheptyl)-1-imidazolo[1,2- <i>b</i>]anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-5,10,12-trion (125).....	300
5.4.2.54	2-(1,1-Dimethyl-2-oxopropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (128).....	302
5.4.2.55	2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (129).....	303
5.4.2.56	2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-[2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,6,10-tetraon-9-yl]methyladamantan-3-yl}anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (141).....	305
5.4.2.57	2-Adamantan-1-ylmethyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (143).....	307
5.4.2.58	2-[5-(4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> ;6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (155).....	308

5.4.2.59	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']}diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinylbenzobicyclo[2.2.2]octan-4-ylethinyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']}diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (156)	310
5.4.2.60	2-[5-(8-Ethinyl-dibenzobicyclo[2.2.2]oct-1-ylethinyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']}diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (163)	312
5.4.2.61	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']}diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinyl-dibenzobicyclo[2.2.2]octan-4-ylethinyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']}diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (164)	314
5.4.2.62	2-(1-Hexylheptyl)-9-{5-[10-(trimethylsilylethinyl)triptycen-9-ylethinyl]pyridin-2-yl}anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']}diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (169).....	316
5.4.2.63	2-[5-(10-Ethinyl-9,10-triptycen-9-ylethinyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']}diisochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,9 <i>H</i>)-tetraon (170)	317
5.4.2.64	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']}diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-9-ethinyltriptycen-10-ylethinyl)pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']}diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (171)	319
5.4.2.65	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -[5-(1,4-diethinylbicyclo[2.2.2]octan)pyridin-2-yl]benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4;9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4;9,10-tris(dicarboximid) (172)	321
5.4.2.66	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']}diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-{4-[4-(4-ethinylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethinyl})pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']}diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (173)	323
5.4.2.67	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(5-{4-[4-(4-ethinylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethinyl})pyridin-2-yl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1',2':3,4;9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4;9,10-tris(dicarboximid) (176).....	325
5.4.2.68	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']}diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-[4-(4-{4-[4-(4-ethinylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-yl})buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-	

	ylethinyl}}pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno-[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (177).....	327
5.4.2.69	2-(5-{4-[4-(4-Ethinylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethinyl}pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (178)	329
5.4.2.70	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl]-[5-{5-pyridin-2-yl-(4-{4-[4-(4-{4-[4-(4-ethinylbicyclo-[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-yl}buta-1,3-diinyl)-bicyclo[2.2.2]oct-1-yl]buta-1,3-diinyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethinyl}}pyridin-2-yl]-1 <i>H</i> -pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]-diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,10 <i>H</i>)-hexon (179)	330
5.4.2.71	2-(1-Hexylheptyl)-9-pyridin-4-ylanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ^[136] (180)	332
5.4.2.72	2-(1-Hexylheptyl)-9-(pyridin-4-ylmethyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (181)	333
5.4.2.73	2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-pyridin-4-yl-ethyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (182)	335
5.4.2.74	2-(1-Hexylheptyl)-9-phenylanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ^[138] (183)	336
5.4.2.75	2-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1 <i>H</i> -anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2-yl]terephthalsäure (184)	338
5.4.2.76	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(2,5-terephthalsäure)benzo[<i>ghi</i>]perylen-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (186).....	340
5.4.2.77	2-(1-Hexylheptyl)-11-(2,5-terephthalsäure)-5-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,10,12-(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (187)	341
6.	Anhang	345
6.1	Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen.....	345
6.2	Verwendete Einheiten und Abkürzungen.....	346
6.3	Ergänzende kristallographische Daten	349
6.3.1	Kristallographische Daten von 1,4-Diethinylbicyclo[2.2.2]octan (47).....	349
6.3.2	Kristallographische Daten von 4,9-Diethinyldiamantan (70)	350
6.3.3	Kristallographische Daten von 4,9-Diethinyldiamantan (77)	353
6.3.4	Kristallographische Daten von <i>N</i> -(<i>tert</i> -Butyl)perylen-3,4-dicarboximid (97).	356
6.3.5	Kristallographische Daten von 9,10-Diethinyltriptycen (167).....	359
6.4	Abbildungsverzeichnis	363

6.5	Tabellenverzeichnis	369
6.6	Literaturverzeichnis	373

1. Einleitung

1.1 Farbstoffe: Vom Altertum bis in die Neuzeit

Farbstoffe faszinieren seit jeher die Menschheit. Die Gewinnung von vielen Naturfarbstoffen kann bis in das Altertum nachgewiesen werden. So wurde z. B. der Farbstoff Indigo aus der indischen Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*) oder aus dem alteingebürgerten Färberwaid (*Isatis tinctoria L.*) gewonnen. Die Kunst das wasserunlösliche Indigo durch Reduktion in das wasserlösliche Indigoweiß (Leuko-Indigo) umzuwandeln beherrschten bereits die Ägypter vor mehr als 4000 Jahren. Einer der wertvollsten Farbstoffe, der in der Antike große Bedeutung erlangte, war der indigoide Farbstoff Purpur. Gewonnen wurde er aus einem Saft, der von Purpurschnecken (*Murex brandaris*) aus einer Drüse abgesondert wird. Auf diesem Weg wurde ein feuriges Rotviolett erhalten, dessen Intensität und Farbe aus Pflanzen nicht gewonnen werden konnte. Jedoch mussten für nur 1 g des Farbstoffes rund 8000 Schnecken getötet werden.^[1] Dementsprechend war diese Farbe sehr kostbar und durfte nur von den römischen Cäsaren und z. T. von den Senatoren getragen werden bzw. nur diese konnten sich Purpur leisten. Die erste vollsynthetische Darstellung von Indigo gelang erstmals 1870 von *Baeyer* aus Isatin.^[2] Im Zuge der Weiterentwicklung zur Heumann-Pfleger Synthese konnten mit Indigo enorme Gewinne erwirtschaftet werden.

Auch viele andere aus der Natur gewonnene Farbstoffe sind im Laufe der letzten zwei Jahrhunderte fast vollständig durch synthetische Farbstoffe verdrängt worden. Als erster synthetisch hergestellter Farbstoff gilt die Pikrinsäure (*Woulfe*, 1771). Nach der Bereitstellung der ersten wissenschaftlichen Grundlagen für die Farbstoffindustrie durch *Runge* (1834) reihten sich die Entwicklungen vieler auch heute noch verwendeter Farbstoffe in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts aneinander. In dieser Zeit erlangte auch die deutsche Farbstoffindustrie eine Vormachtstellung, verbunden mit der Entstehung der wichtigsten Farbstofffabriken wie *Bayer*, *Hoechst*, *BASF* oder *Agfa*.^[3] Die Entdeckung einer Vielzahl neuer wichtiger synthetischer Farbstoffe gelang *René Bohn* (*BASF*), u. a. auch die als Indanthrene^{®[4]} („Indigo aus Anthrachinon“) bekannt gewordenen wasch-, licht- und wettgerechten Farbstoffe.

In der heutigen Zeit ist die Entwicklung von funktionalisierten Farbstoffen das vorrangige Interessensgebiet in der wissenschaftlichen und kommerziellen Farbstoffforschung.^[5] Spezielle Anwendungen erfordern meist eine molekulare Anpassung der Farbstoffstruktur, sodass die gezielte Modifikation von Farbstoffen und Farbstoffsystemen immer mehr an

Bedeutung gewinnt. Typische Anwendungsgebiete für funktionalisierte Farbstoffe sind z. B. Bereiche der Biotechnologie, der Genetik sowie der Energieumwandlung und Datenspeicherung.^[6,7,8,9]

1.2 Lösliche Perylenfarbstoffe

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelte Farbstoffklasse der Perylene bietet ebenfalls verschiedene Möglichkeiten der molekularen Funktionalisierung und somit ein breites Anwendungsgebiet in Forschung und Technik. Das Perylengrundgerüst **1** besitzt zwölf funktionalisierbare Kohlenstoffatome, nämlich die Atome 3, 4, 9, 10 (*peri*-Positionen), die Atome 1, 6, 7, 12 (sogenannte *bay*-Positionen) sowie die Atome 2, 5, 8, 11 (*ortho*-Positionen) (siehe Abbildung 1). Unter den organischen Stoffen sind Perylen-3,4,9,10-bisimide (**3**) einer der stabilsten Verbindungen überhaupt. Sie sind seit bereits fast 100 Jahren bekannt und wurden von *Kardos* in den 1910er Jahren entdeckt.^[10] Zunächst wurden Perylen-3,4,9,10-bisimide als Pigmente und Küpenfarbstoffe verwendet. Erst 1959 entdeckten *Geissler* und *Remy* ihr Potential als Fluoreszenzfarbstoffe.^[11] Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen in die Molekülstruktur konnte eine Aggregation der einzelnen Farbstoffmoleküle unterbunden und deren Löslichkeit enorm gesteigert werden. Hierfür wurden von *Langhals et al.* verzweigte aromatische und aliphatische Amine in die Anhydridfunktionen des Perylen-3,4,9,10-bisanhydridsⁱ (**2**) bei hoher Temperatur einkondensiert und ermöglichten auf diese Weise die Gewinnung gut löslicher Perylenbisimide (siehe Abbildung 1).^[12]

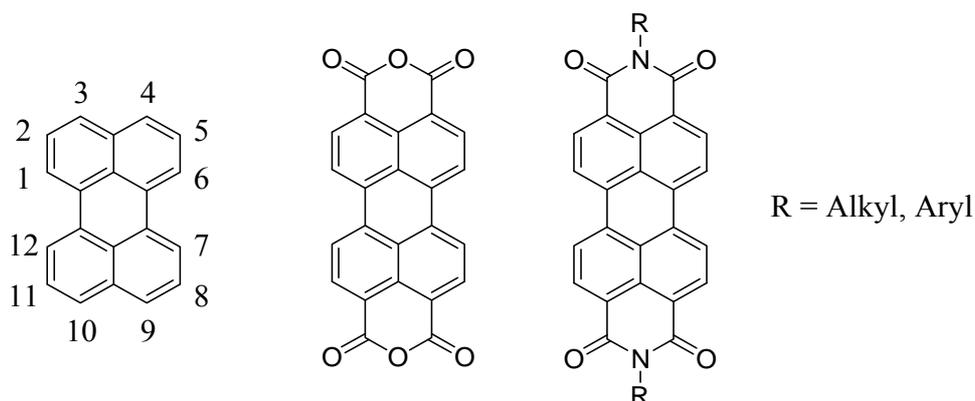


Abbildung 1: Perylen (**1**), Perylen-3,4,9,10-bisanhydrid (**2**) und Perylen-3,4,9,10-bisimide (**3**).

ⁱ auch Perylo[3,4-*cd*:9,10-*c'd'*]dipyran-1,3,8,10-tetraon (**2**) genannt.

Es zeigte sich, dass sich durch die Verwendung von 1-Hexylheptylamin (Amin mit *sek*-C₁₃-Rest, sog. „Schwalbenschwanz“-Rest) in den entsprechenden Kondensationsreaktionen Perylenfarbstoffe mit äußerst guter Handhabbarkeit bezüglich ihrer Löslichkeit und Kristallisationsfähigkeit synthetisieren ließen.^[13] Die daraus resultierende Substanz S-13ⁱⁱ (**4**, siehe Abbildung 2) wird aufgrund ihrer herausragenden optischen Eigenschaften (hoher molarer Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 87000$, hohe Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi \approx 100\%$) als Fluoreszenzstandardverbindung^[14] verwendet und fungiert des Weiteren als Ausgangsverbindung für die Synthese von unsymmetrisch-substituierten Perylenbisimiden.

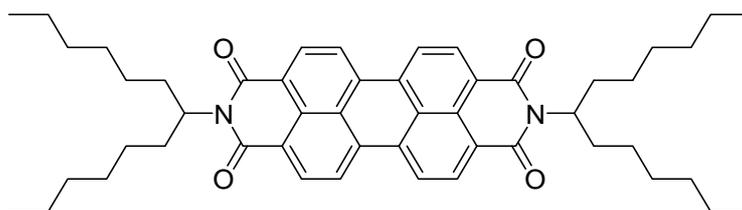


Abbildung 2: Struktur des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**).

Bemerkenswerte Eigenschaften bringt die molekulare Struktur der Perylenbisimide mit sich, die interessante Auswirkungen auf deren Absorptions- und Fluoreszenzspektren hat. Quantenmechanische Berechnungen^[15] konnten zeigen, dass sowohl im HOMO als im LUMO die Stickstoffatome der Imidgruppen auf Knotenebenen liegen, sodass die an den Stickstoffatomen gebundenen Reste für die farbgebenden Eigenschaften der Moleküle unbedeutend sind. Somit stellt diese Position eine ideale Stelle dar, Funktionalisierungen verschiedenster Art durchzuführen, ohne die optischen Eigenschaften des Perylenbisimids zu verändern. So zeigen z. B. unsymmetrisch-substituierte Perylenbisimide oder z. B. das S-13-MIMAⁱⁱⁱ (**5**, siehe Abbildung 3) identische Absorptions- und Fluoreszenzspektren wie die Fluoreszenzstandardverbindung **4**.^[16]

ⁱⁱ 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**4**) wird auch als S-13 bezeichnet.

ⁱⁱⁱ S-13-Mono-Imid-Mono-Anhydrid (**5**) wird auch als S-13-MIMA bezeichnet.

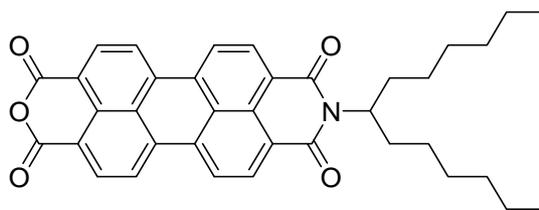


Abbildung 3: Struktur von S-13-MIMA (5).

Eine Substitution am Perylenkern bzw. dessen Vergrößerung/Verkleinerung führt dagegen zu einer Modifikation der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften. Die von *H. Langhals* und *S. Kirner* 2001 entwickelte Darstellung von S-13-Benzoperylen^{iv} (6, siehe Abbildung 4) über eine *Diels-Alder-Reaktion* von S-13 mit Maleinsäureanhydrid und anschließender Oxidation mit Chloranil^[17] ermöglicht nun weitere Funktionalisierungen der Farbstoffstruktur orthogonal zur *N-N*-Molekülachse.

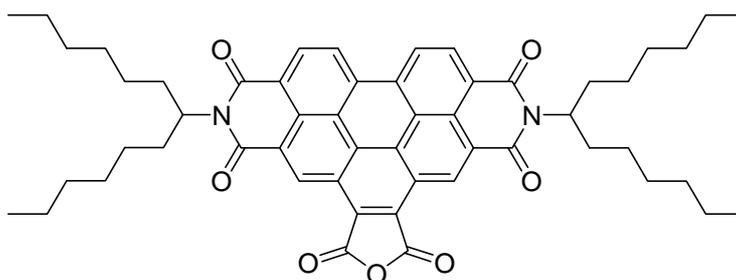


Abbildung 4: Struktur von S-13-Benzoperylen (6)

Die gezielte Kernmodifikation von S-13 ermöglichte, neben einer Modifikation der optischen Eigenschaften, die Synthese heterogener bichromophorer Systeme, bestehend aus einer Benzoperylen- und einer Perylenbisimid-Einheit. Der im Jahre 2001 entwickelte Breitbandfarbstoff C-25^v (7, siehe Abbildung 5) kombiniert die Absorptionseigenschaften beider chromophorer Systeme und wird zudem als Fluoreszenzstandardverbindung für die Untersuchung der optischen Eigenschaften von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren eingesetzt.^[18]

^{iv} *N,N*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (6) wird auch als S-13-Benzoperylen bezeichnet.

^v *N*²,*N*³-[Bis(1-hexylheptyl)-benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarboxyl-2.2:8,9:11,12-tris(dicarboximid)]-*N*¹,*N*^{1'}-(1,2-ethyl)-[*N*^{2'}-(1-octylnonyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)] wird als C-25 (7) bezeichnet.

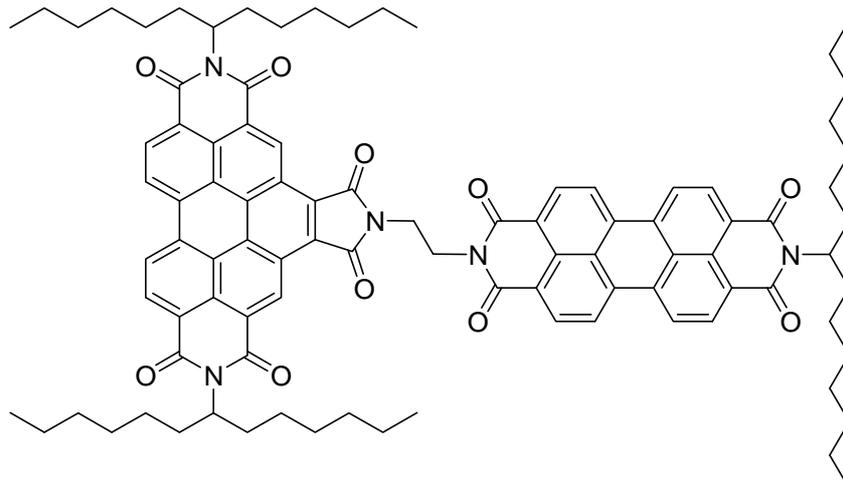


Abbildung 5: Struktur des Breitbandfarbstoffs C-25 (7).

Perylenfarbstoffe zeichnen sich neben ihrer herausragenden optischen Eigenschaften (u. a. hohe Lichtechtheit) sowohl durch eine hohe chemische Inertheit gegenüber konzentrierter Mineralsäuren (z. B. Schwefelsäure) und Laugen (Kaliumhydroxid oder konz. Bleichlauge (25 %))^[19] als auch durch eine hohe thermische Stabilität aus.^[20]

1.3 Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)

Bei der Photosynthese wird von lichtabsorbierenden Farbstoffen, den Chlorophyllen sowie Carotenoiden, Lichtenergie aufgenommen und ohne Verlust über einen Lichtsammelkomplex zum Reaktionszentrum geleitet. Dort wird anschließend die Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt. Diese ist zum Aufbau energiereicher organischer Verbindungen, z. B. den Kohlenhydraten, von Nöten. Somit betreibt die Photosynthese direkt oder indirekt alle biogeochemischen Kreisläufe in allen bestehenden Ökosystemen der Welt. Auf der Suche nach dem Mechanismus des Phänomens beschrieb *Theodor Förster* 1946 erstmals umfassend in seiner Theorie einen strahlungslosen Energietransfer zwischen zwei chromophoren Einheiten.^[21]

Unter dem *Förster*-Resonanzenergietransfer (FRET) versteht man den Energietransfer von einem elektronisch angeregten isolierten Donormolekül zu einem mit entsprechenden spektroskopischen Eigenschaften ausgerüsteten Akzeptormolekül. Die Energie wird dabei strahlungsfrei über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und somit nicht über eine Emission und Absorption von Photonen ausgetauscht. Der *Förster*-Resonanzenergietransfer wird

beispielsweise der Funktion des Lichtsammelkomplexes Photosynthese betreibender Organismen zugeschrieben. In der Biochemie und der Zellbiologie findet der *Förster*-Resonanzenergietransfer insbesondere unter Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen als „optisches Nanometermaß“ Anwendung, da die Intensität unter anderem vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor abhängt und im Bereich von bis zu 10 nm beobachtet werden kann.^[22] Insbesondere in den letzten 20 Jahren wurden mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie viele Eigenschaften von Zellen und Membranen untersucht.^[23] Maßgebliche Entwicklungen sind einerseits hochempfindliche Detektoren wie z. B. EM-CCD Kameras, die mittlerweile mikroskopische Detektion und spektroskopische Analysen einzelner Moleküle ermöglichen und andererseits die Verfügbarkeit neuartiger synthetischer Fluoreszenzfarbstoffe sowie auch fluoreszierende Proteine, wie z. B. dem *GFP*^{vi}.

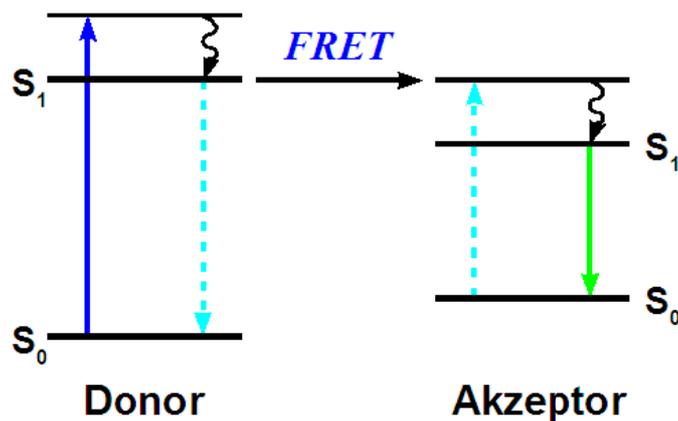


Abbildung 6: Jablonski-Energiediagramm des *Förster*-Resonanzenergietransfers.

Die physikalische Theorie geht von einem System aus, welches in Nanometerdimensionen zwei Farbstoffmoleküle mit einem bestimmten Abstand zueinander besitzt. Zunächst wird hierbei ein hypsochrom absorbierender Farbstoff (Donor) durch elektromagnetische Strahlung in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Ein kleiner Energiebetrag der aufgenommenen Anregungsenergie wird im Anschluss durch thermische Relaxation an die Umgebung abgegeben, bis sich das Farbstoffsystem (Donor) energetisch im Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands (S_1) befindet. Aus diesem Zustand erfolgt anschließend über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ein strahlungsloser Energieübertrag auf ein zweites Farbstoffmolekül (Akzeptor), welches dadurch in einen

^{vi} *GFP* grün fluoreszierendes Protein

angeregten elektronischen Zustand versetzt wird. Nach thermischer Relaxation des Akzeptormoleküls in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands (S_1) kann eine Energieabgabe in Form von Fluoreszenzlicht an die Umgebung erfolgen (siehe Abbildung 6).

Die Effizienz E des *Förster*-Energieübertrags von einer lichtabsorbierenden Donoreinheit (D) auf eine lichtemittierende Akzeptoreinheit (A) kann durch die Gleichung (1) verdeutlicht werden, wobei k_T die *Förster*-Energietransferrate und k_{nr} die Geschwindigkeitskonstante für strahlungslose Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustands der Donoreinheit darstellt.

$$E = \frac{k_T}{k_T + k_{nr}} \quad (1)$$

Für eine hohe FRET-Effizienz ist somit eine um Größenordnungen größere *Förster*-Energietransferrate k_T im Vergleich zu k_{nr} notwendig. k_T wird wie in Gleichung (2) gezeigt von mehreren Faktoren beeinflusst.

$$k_T = \frac{1000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot J(\lambda) \cdot \phi_D}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_A \cdot \tau_D \cdot R^6} \quad (2)$$

$J(\lambda)$ bezeichnet das Überlappungsintegral zwischen dem Fluoreszenzspektrum des Energie-Donors und dem Absorptionsspektrum des Energie-Akzeptors, ϕ_D die Fluoreszenzquantenausbeute des Donorfarbstoffs, τ_D die Fluoreszenzlebensdauer des Donorfarbstoffs, N_A die Avogadrokonstante, R der Abstand der Mittelpunkte der Übergangsmomente der beiden Chromophore, κ^2 gibt den Einfluss der relativen Orientierung der Übergangsmomente der Chromophore auf die effektive *Förster*-Energietransferrate wieder. Das Überlappungsintegral des Fluoreszenzspektrums des Energie-Donors und des Absorptionsspektrum des Energie-Akzeptors ist wie folgt definiert:

$$J(\lambda) = \frac{\int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^\infty F_D(\lambda) d\lambda} \quad (3)$$

Wobei $F_D(\lambda)$ die normierte Strahlungsintensität des Donorfarbstoffs bei der Wellenlänge λ und $\varepsilon_A(\lambda)$ der Extinktionskoeffizient des Akzeptorfarbstoffs ist.

Die Effizienz des Energietransfers E ist somit direkt proportional zu κ^2 und R^6 (siehe Gleichung(4)).

$$E = \frac{\kappa^2}{R^6/C_T + \kappa^2} \quad (4)$$

Wobei die Konstante C_T allen anderen Parameter in Gleichung (2) entspricht.

Den Abstand R , welcher mit der sechsten Potenz in die Formel eingeht, kann man in Relation zur Fluoreszenzlebensdauer des Energiedonors τ_D und der Energietransferrate k_T setzen. Ist die Transferrate deutlich größer als die Zerfallsrate ($1/\tau$) wird der Energietransfer effizient stattfinden. Umgekehrt, ist die Transferrate langsamer als die Zerfallsrate wird man auch weniger Energietransfer im angeregten Zustand beobachten können. Ersetzt man die Energietransferrate k_T durch die Effizienz E erhält man folgende Relation:

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 ; E = \frac{1}{1+(R/R_0)^6} \quad (5)$$

R_0 bezeichnet den *Förster*-Radius. Dieser wurde für viele Donor-Akzeptor-Paare bestimmt und bezeichnet den Abstand zwischen zwei Farbstoffen bei dem die Effizienz E einer strahlungsfreien Energieübertragung 50 % beträgt (siehe Abbildung 7).

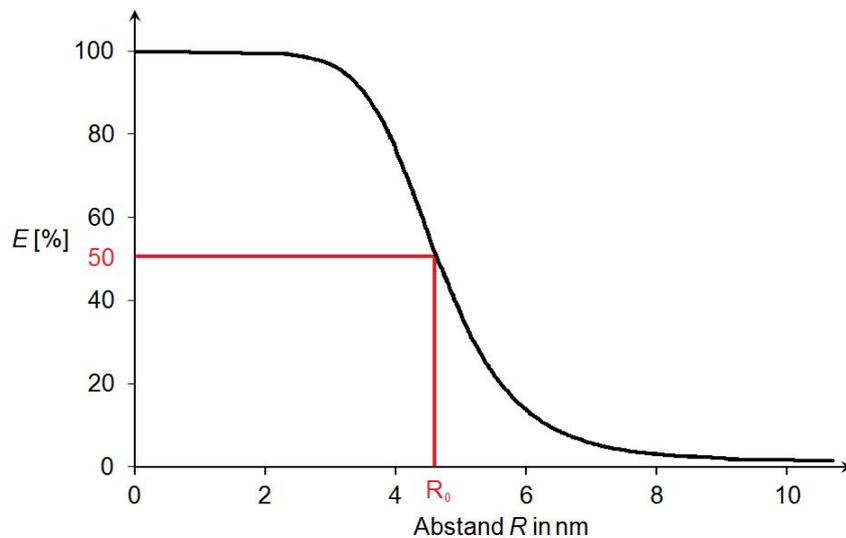


Abbildung 7: Distanzabhängigkeit des FRET und *Förster*-Radius.

In der R^6 -Abhängigkeit unterscheidet sich der *Förster*-Resonanzenergietransfer von anderen Formen der Energieübertragungen, die auf einer reinen Emission und Absorption von Strahlung mit dem Quadrat des Abstandes von Donor und Akzeptor abnimmt. So hängt der *Dexter*-Elektronentransfer,^[24] der auf einem Überlappen der Elektronenorbitale beruht, exponentiell mit dem Abstand zusammen. Daher ist in der Regel ein effektiver *Dexter*-Elektronentransfer nur bei interchromophoren Abständen von bis zu 10 Å zu beobachten. Für einen möglichst effizienten *Förster*-Energieübertrag spielt neben des Abstandes R , der Fluoreszenzquantenausbeute des Donors ϕ_D und dem Überlappungsintegral $J(\lambda)$ die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente der Chromophore κ^2 eine sehr entscheidende Rolle (siehe Abbildung 8).

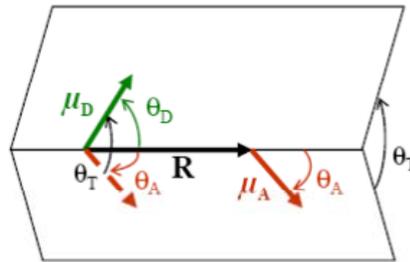


Abbildung 8: Orientierungsmöglichkeiten der Übergangsdipolmomente.^[25]

Eine optimale Energieübertragung wäre im Falle der Parallelität der Übergangsdipolmomente zu erwarten, während eine Orthogonalität den *Förster*-Resonanzenergietransfer verhindern würde. Der Orientierungsfaktor κ^2 kann wie folgt definiert werden (siehe Gleichung 6).

$$\kappa^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (6)$$

Wobei θ_D und θ_A die Winkel zwischen dem Verbindungsvektor R und den Vektoren des Donors und Akzeptors darstellen. θ_T wiederum ist der Winkel zwischen den Übergangsmomenten. Abhängig von der relativen Orientierung von Donor und Akzeptor zueinander kann κ^2 zwischen 0 und 4 liegen. Beträgt κ^2 null, so wird gemäß Gleichung 2 die Energietransferrate k_T ebenfalls null, d.h. so findet kein Energieübertrag statt. Im Fall frei beweglicher Farbstoffe wird ein über alle Orientierungsmöglichkeiten gemittelter Wert von $2/3$ für κ^2 angenommen. Sind hingegen Donor- und Akzeptorfarbstoff fixiert (z. B. am selben Protein oder in Membranen), so kann κ^2 von diesem Wert abweichen und der *Förster*-

Resonanzenergietransfer könnte Aufschluss über die Änderung der Schwingungsebenen und damit der Lage beider Farbstoffe zueinander geben.

2. Problemstellung

Es soll in der vorliegenden Arbeit die Gültigkeit der *Förster*-Gleichung anhand von geeigneten Modellfarbstoffen auf Perylenbasis überprüft werden. Es soll dabei besonderer Wert auf die Abhängigkeit der Effizienz des Energieübertrags von der Orientierung der Chromophore und des Abstandes der Chromophore zueinander gelegt werden. Trotz breiter Anwendung der *Förster*-Gleichung in der Biochemie und Zellbiologie als „optisches Nanometermaß“ gibt es keine experimentellen Modellfarbstoffe bezüglich der Richtigkeit dieses „Maßstabes“. Die zu synthetisierenden Modellfarbstoffe sollen folgende Eigenschaften besitzen:

- Es sollen Benzoperylen-Perylen-Bichromophore synthetisiert werden, dessen Übergangsdipolmomente verschiedene fixierte räumliche Positionen zueinander einnehmen, damit der Einfluss des Orientierungsfaktors auf die Effizienz des *Förster*-Resonanzenergietransfer untersucht werden kann. Die Chromophore sollen durch ein Spacer-Molekül verknüpft werden, welches die beiden Farbstoffe elektronisch entkoppelt um andere Formen des Energieverlustes oder -übertrags auszuschließen.
- Vorzugsweise sollen Benzoperylen-Perylen-Bichromophore synthetisiert werden, deren Übergangsdipolmomente fixiert orthogonal zueinander stehen, um einen *Förster*-Resonanzenergietransfer zu unterbinden.
- Es sollen auch Benzoperylen-Perylen-Bichromophore synthetisiert werden, dessen Übergangsdipolmomente leicht kollinear fixiert zueinander stehen um ein Vibrationszustand (frozen vibration) zu simulieren.
- Die chemische Natur des Spacer-Moleküls soll variiert werden, um einen Einfluss der Spacer-Moleküle auf den *Förster*-Resonanzenergietransfer auszuschließen. Dabei sollen neben aliphatischen Käfigverbindungen, die einen *Dexter-Mechanismus* durch Überlappung von Orbitalen verhindern, auch rigide und sterisch anspruchsvolle Spacer-Moleküle zur Fixierung der Chromophore verwendet werden.

- Es sollen Benzoperylen-Perylen-Bichromophore synthetisiert werden, die in unterschiedlichen Abständen zueinander stehen, um die Abnahme der Effizienz des Energieübertrags in Abhängigkeit zum Abstand zu erfassen.
- Entsprechende monochromophore Referenzverbindungen sollen dargestellt werden um sie mit den bichromophoren Einheiten spektroskopisch vergleichen zu können.

Zusätzlich sollen Methoden zur Funktionalisierung von metall-organischen Gerüsten (MOFs) mit Perylenfarbstoffen erarbeitet und letztendlich Bausteine entwickelt werden, um einen Energietransfer in MOFs zu erreichen. Dabei soll versucht werden, die Farbstoffmoleküle durch geeignete Ankergruppen an das Gerüst zu binden. Dies soll entweder durch eine postsynthetische Modifikation oder durch den direkten Einbau des Farbstoffs in das Gerüst erfolgen. Besonderer Wert soll auf eine mögliche Verwendung der neuen Materialien als MOF-Biosensoren gelegt werden.

3. Theoretischer Teil

3.1 Einfluss des Orientierungsfaktors κ auf den Förster-Resonanzenergietransfer

3.1.1 Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl neuartiger multichromophorer Verbindungen dargestellt und auf das Auftreten einer Reihe verschiedener Effekte untersucht. Dabei wurden von der Natur angewandte Systeme, wie im Reaktionszentrum der Photosynthese^[26] oder bei den Pflanzenpigmenten^[27] auf synthetische Farbstoffe übertragen. Hierbei stellt sich die Frage an welchem synthetischen Modellfarbstoff sich am besten solche Effekte nachstellen und untersuchen lassen. Auch müssen Funktionalitäten eingeführt und variiert werden können, um strukturelle Parameter, wie den Abstand oder Orientierung der Farbstoffe, steuern zu können. Sehr attraktive Bausteine für multichromophore Verbindungen bietet die Klasse der Perylene. Diese chemisch sehr resistenten Fluoreszenzfarbstoffe lassen sich durch einfache Modifikationen, ohne den Verlust ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften (hoher molarer Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 87000$, hohe Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi \approx 100\%$), funktionalisieren. Darüber hinaus besitzen Perylenbisimide im sichtbaren Bereich nur einen elektronischen Übergang.^[28] So gelang es in den letzten Jahren verschiedene multichromophore Farbstoffsysteme zu entwickeln, wie z. B. verschiedene Antennensysteme^[29] bei denen Exitonwechselwirkungen^[30] zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften führten. Auch wurden Aggregationseffekte an Cyclophanen untersucht.^[31]

Bei bisherigen Untersuchungen zum Förster-Resonanzenergietransfer wurden meistens die Abstandsabhängigkeit oder die Abhängigkeit des Überlappungsintegrals bezüglich der FRET-Effizienz untersucht. So wurde der intramolekulare Energietransfer zwischen Perylen-Terrylen-Donor-Akzeptor-Systemen mittels zeit- und frequenz aufgelöster Spektroskopie analysiert.^[32] Ein anderes Donor-Akzeptor-System, bei welchem ein photoinduzierter Elektronentransfer untersucht worden ist, sind Zink(II)-Gold(III)-Porphyrindimerkomplexe.^[33] Bei beiden Publikationen gehen die Autoren von einem Förster-Mechanismus aus, können aber Abweichungen davon nur mit der Polarisierbarkeit der Brückenspacer, wobei hauptsächlich Aromaten verwendet worden sind, erklären.

Den Einfluss des Orientierungsfaktors κ^2 und dessen Einfluss auf die FRET-Effektivität wurde erstmals im Jahr 2008 systematisch anhand eines von *Simon Poxleitner* synthetisierten

Benzoperylen-Perylen-Bichromophors untersucht.^[34] Bei orthogonaler Anordnung der elektronischen Übergangsdipolmomente μ_D und μ_A zueinander und bei senkrechter Anordnung des Verbindungsvektors auf einem der Einheitsvektoren sollte der Orientierungsfaktor κ^2 gemäß Gleichung (6) den Wert 0 erhalten und somit einen Transfer von der Benzoperylen- auf die Peryleneinheit verhindert werden (siehe Abbildung 9).

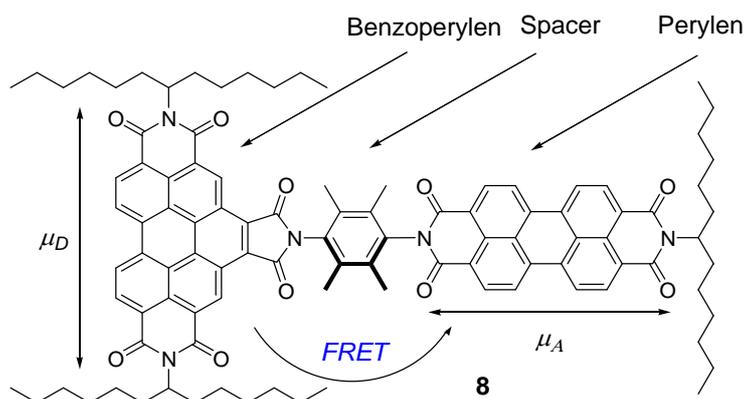


Abbildung 9: Struktur des orthogonalen Bichromophors **8**.

Die Perylen- und Benzoperyleneinheiten sind durch einen 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-Spacer voneinander getrennt, wobei die entlang der *N-N*-Molekülachsen verlaufenden Übergangsdipolmomente der beiden Chromophore orthogonal zueinander angeordnet sind. Im Gegensatz zum Referenzfarbstoff C-25 (**7**), wo sich die Chromophore aufgrund der Methylenbrücken entsprechend ausrichten können, sind bei Farbstoff **8** die chromophoren Einheiten räumlich fixiert. Jedoch konnte eine Effizienz für den Förster-Resonanzenergietransfer nahe bei 100 % nachgewiesen werden. Dazu untersuchte man das spektroskopische Verhalten des Bichromophors **8**. Hierzu wurde bei den Wellenlängen für die elektronischen Übergänge der Peryleneinheit ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) und der Benzoperyleneinheit ($\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$) angeregt. Für eine Anregungswelle von 491 nm beobachtete man ein für Perylenbisimide typisches Emissionsspektrum. Hingegen stellte man für $\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$ auch nur eine Fluoreszenz mit einer Quantenausbeute nahe bei 100 % des Perylenbisimids fest, nicht jedoch die erwartete Eigenfluoreszenz des angeregten Benzoperylentrisimids. Man zog vibratorische Effekte in Betracht, die die Orthogonalität teilweise aufheben und aufgrund ihrer kurzen Zeitspanne kaum in Konkurrenz mit der Fluoreszenzlebensdauer des Energiedonors von etwa 6.8 ns^[35] treten.

Eine genauer Untersuchung des Phänomens mittels Ultrakurzzeit-Spektroskopie^[36] ergab eine im Vergleich zur Fluoreszenzlebenszeit um etwa drei Zehnerpotenzen schnellere Energietransferrate von gerade einmal 9.4 ps.^[37]

Zusätzlich wurden von *Andreas Esterbauer* eine Reihe von Benzoperylen-Perylen-Modellfarbstoffe synthetisiert (siehe Abbildung 10).

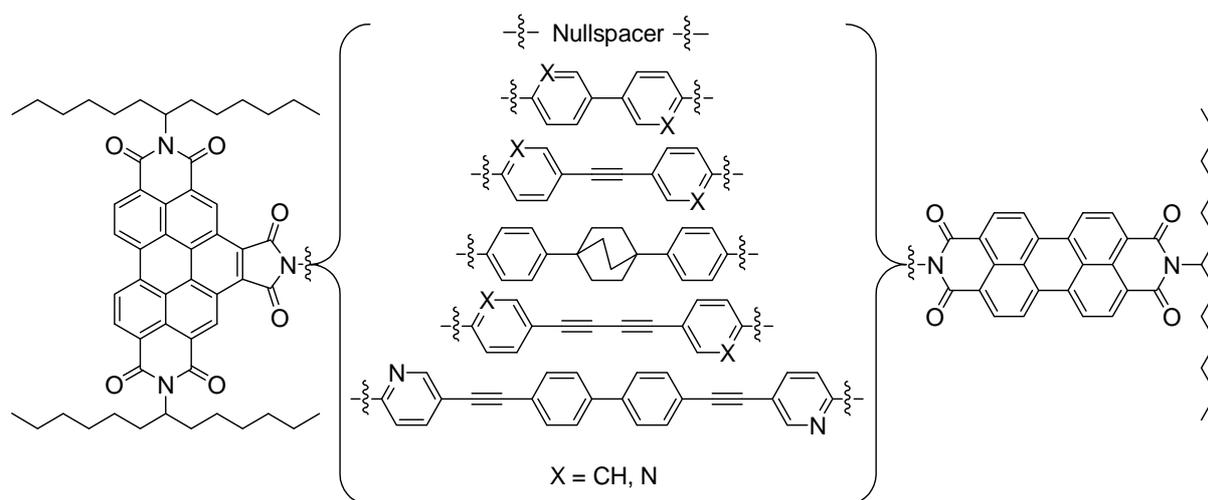


Abbildung 10: Von *Andras Esterbauer* synthetisierte Benzoperylen-Perylen-Bichromophore.^[38]

Bei den dargestellten Modellfarbstoffen blieb die Orientierung der beiden Übergangsdipolmomente orthogonal fixiert. Variiert hingegen wurde die chemische Natur der Brückenmoleküle. Farbstoffe, bei denen die erste funktionelle Gruppe nach der Imideinheit des Perylens ein Phenylring ist, zeigen eine Desaktivierung über einen Eielektronentransfer (SET^{vii}). Dieser steht in Konkurrenz mit dem Resonanzenergietransfer (siehe Abbildung 11). Ein SET von elektronenreichen Aromaten und Alkylgruppen auf die Perylen-Einheiten ist in der Literatur bekannt.^[39,40] Es wird eine Zeitspanne von weniger als 150 ps für den SET-Prozess zur Fluoreszenzdesaktivierung abgeschätzt.

^{vii} SET single electron transfer

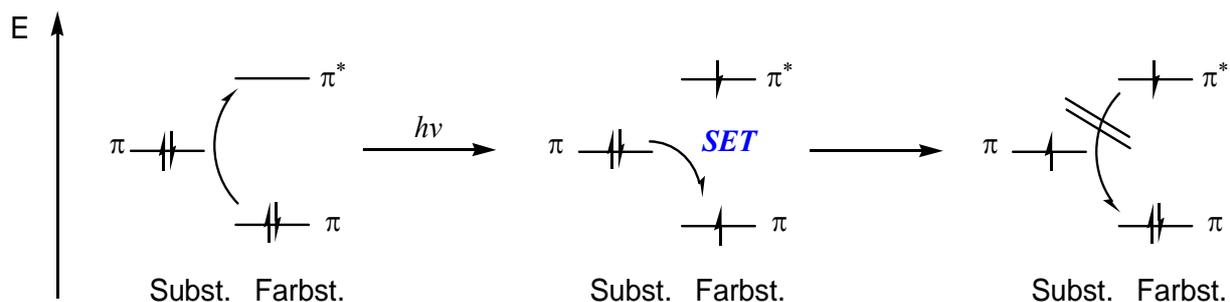


Abbildung 11: *SET*-Mechanismus zur Fluoreszenzdeaktivierung; Subst. = Substituent; Farbst. = Farbstoff.

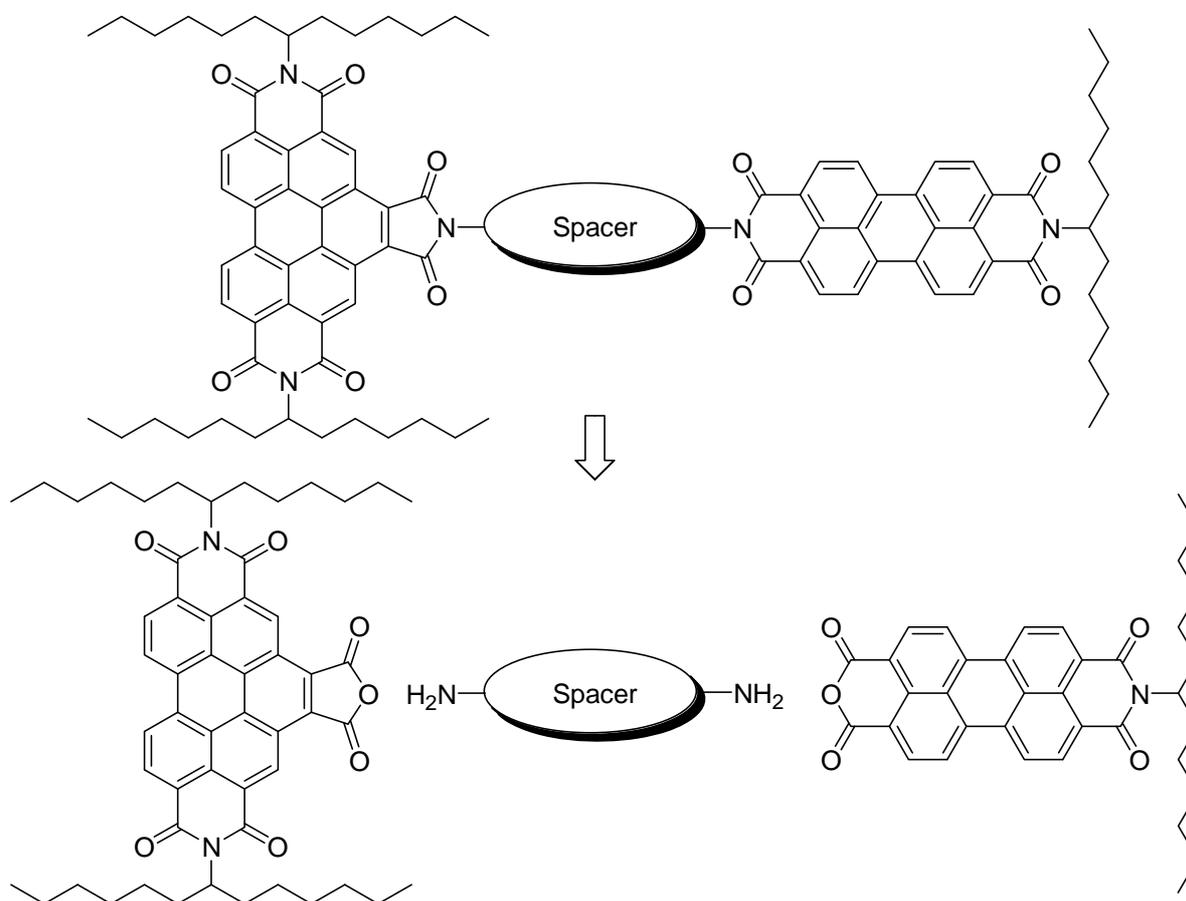
Benzoperylen-Perylen-Bichromophore mit einer elektronenarmen entkoppelnden Pyridin-Einheit zeigen hingegen die gleichen optischen Eigenschaften wie der Modellfarbstoff **8**. Um einen *Dexter*-Mechanismus auszuschließen, wurde ein Spacer konstruiert, welcher durch einen Bicyclo[2.2.2]octan-Käfig ein rein aliphatisches Strukturelement aufweist. Jedoch konnte diese Brücke nur mit zwei *SET* induzierenden Phenylringen dargestellt werden.

Um den Einfluss der räumlichen Separation von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren auf die FRET-Effizienz zu untersuchen konstruierte *Andreas Esterbauer* einen Farbstoff mit einer formalen Biphenyleinheit (siehe Abbildung 10). Selbst bei einem Abstand von 32 Å behielt der Bichromophor die gleichen optischen Eigenschaften wie der Modellfarbstoff **8**.

Mittels weiterer Variation der Brückenmoleküle soll nun untersucht werden, durch welche strukturspezifischen Änderungen bezüglich der Orientierung und des Abstands der Chromophore zueinander Einfluss auf den *Förster*-Resonanzenergietransfer genommen werden kann.

3.1.2 Darstellung von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren mit Phenyl-, Naphthyl-, Anthranyl- und Pyrenylbrücken

Im folgenden Abschnitt wird die Orientierungsabhängigkeit von Donor-Akzeptor-Paaren bei verschiedenen interchromophoren Abständen untersucht. Die Farbstoff-Einheiten werden hierfür durch geeignete Brückenmoleküle fixiert. Dazu werden entweder die entsprechenden Diamine verwendet, welche durch zwei Kondensationsreaktionen mit S-13-MIMA (**5**) und S-13-Benzoperylen (**6**) umgesetzt werden. Sind die Diamine synthetisch nicht zugänglich werden, um starr fixierte Moleküle zu erhalten, die entsprechenden Bisacetylene durch zwei *Sonogashira-Reaktionen*^[41] mit den Iodpyridinfarbstoffen gekoppelt (siehe Abbildung 12).



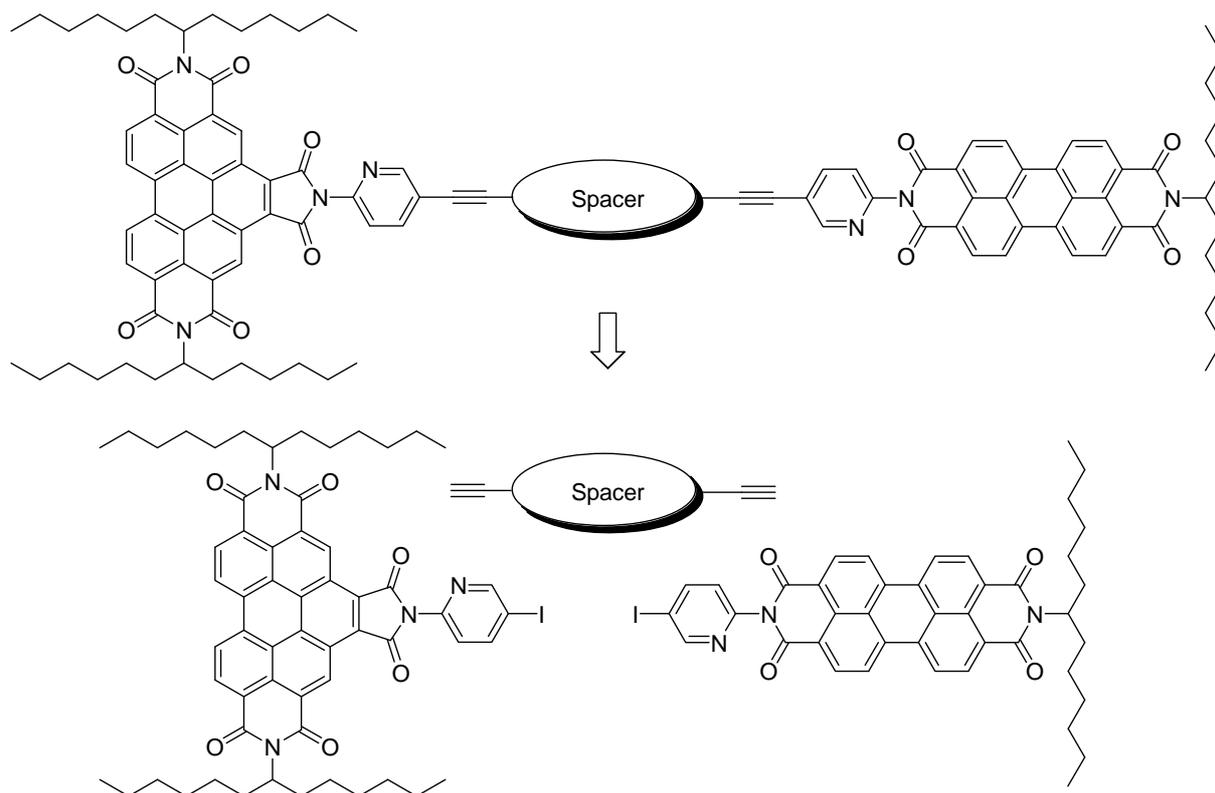


Abbildung 12: Retrosyntheseschema von starr fixierten Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren.

Das unsymmetrisch-substituierte Perylenbisimidid **9** erhielt man durch eine Kondensationsreaktion von S-13-MIMA (**5**) und 2-Amino-5-iodopyridin in geschmolzenem Imidazol (siehe Abbildung 13).^[38]

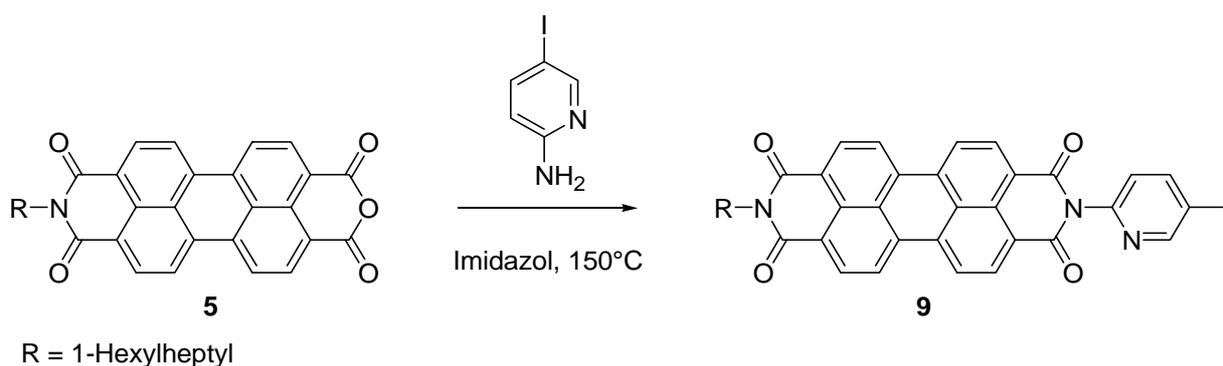


Abbildung 13: Darstellung des Farbstoffs **9**.

Analog dazu wurde das substituierte Benzoperylentrisimidid **10** durch Kondensation von S-13-Benzoperylen (**6**) und 2-Amino-5-iodopyridin in Chinolin dargestellt (siehe Abbildung 14).^[38]

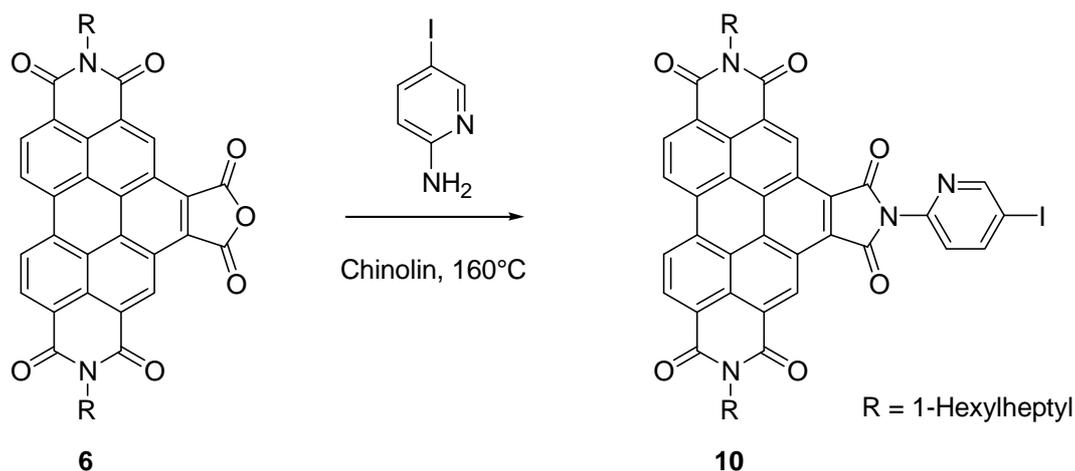


Abbildung 14: Darstellung des Farbstoffs **10**.

Die terminal iodierten Farbstoffe **9** und **10** konnten beide analysenrein in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

Zur Darstellung des Benzoperylen-Perylen-Bichromophors mit Phenylspacer setzte man in der ersten Stufe 1,4-Diethinylbenzol mit dem Iodpyridinfarbstoff **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* um (siehe Abbildung 15). Dabei verwendete man für eine palladiumkatalysierte *Sonogashira-Reaktion* übliche Reaktionsbindungen. Der Verlauf des Versuchs wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Dabei konnte auf dem Dünnschichtchromatogramm beobachtet werden, dass trotz stöchiometrischen Einsatzes von 1,4-Diethinylbenzol eine Reihe von chromatographisch eng aneinander laufenden Nebenprodukten entstanden waren.

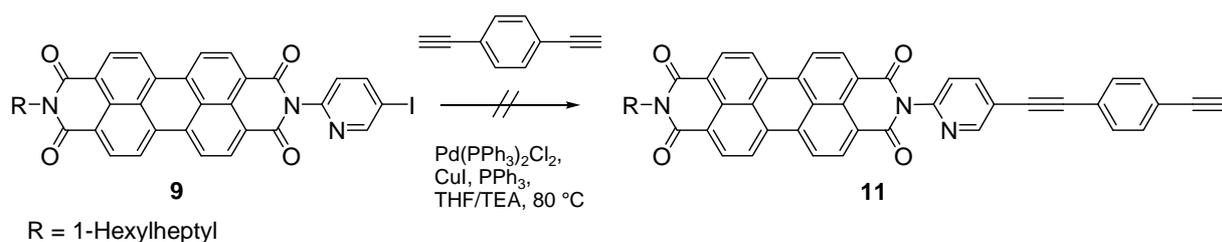


Abbildung 15: Versuchte Darstellung des Farbstoffs **11**.

Um eine selektivere Reaktion zu erhalten wurde 1,4-Diethinylbenzol zu (4-Ethynylphenylethynyl)trimethylsilan (**12**) nach einer Vorschrift von *Ghose et al.* monosilyliert (siehe Abbildung 16).^[42] Man deprotonierte stöchiometrisch mit einem Äquivalent EtMgBr und setzte mit ebenfalls einem Äquivalent Chlortrimethylsilan (TMSCl) um.

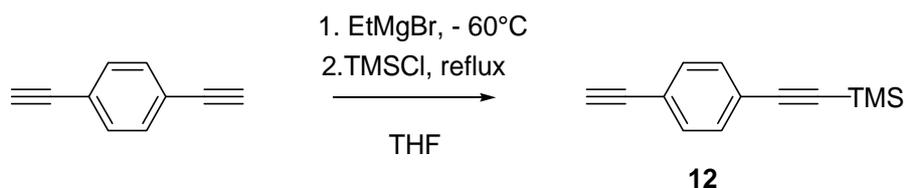


Abbildung 16: Darstellung von (4-Ethynylphenylethynyl)trimethylsilan (**12**).

Die Umsetzung des Iodpyridinfarbstoffs **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit dem nun monosilylierten Bisacetylen **12** erfolgte ohne Bildung von nennenswerten Nebenprodukten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der neu gewonnene Farbstoff **13** analysenrein isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **13** entsprechen denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Anschließend wurde **13** mittels Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) zu **11** entschützt. Dabei sind relativ kurze Reaktionszeiten von circa 10-30 Sekunden einzuhalten, um ein lilafarbenes Nebenprodukt zu vermeiden. Der aufgereinigte Farbstoff **11** konnte in einer zweiten palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* mit dem Benzoperylen-trisimid **10** zum Benzoperylen-Perylen-Bichromphor **14** umgesetzt werden (siehe Abbildung 17).

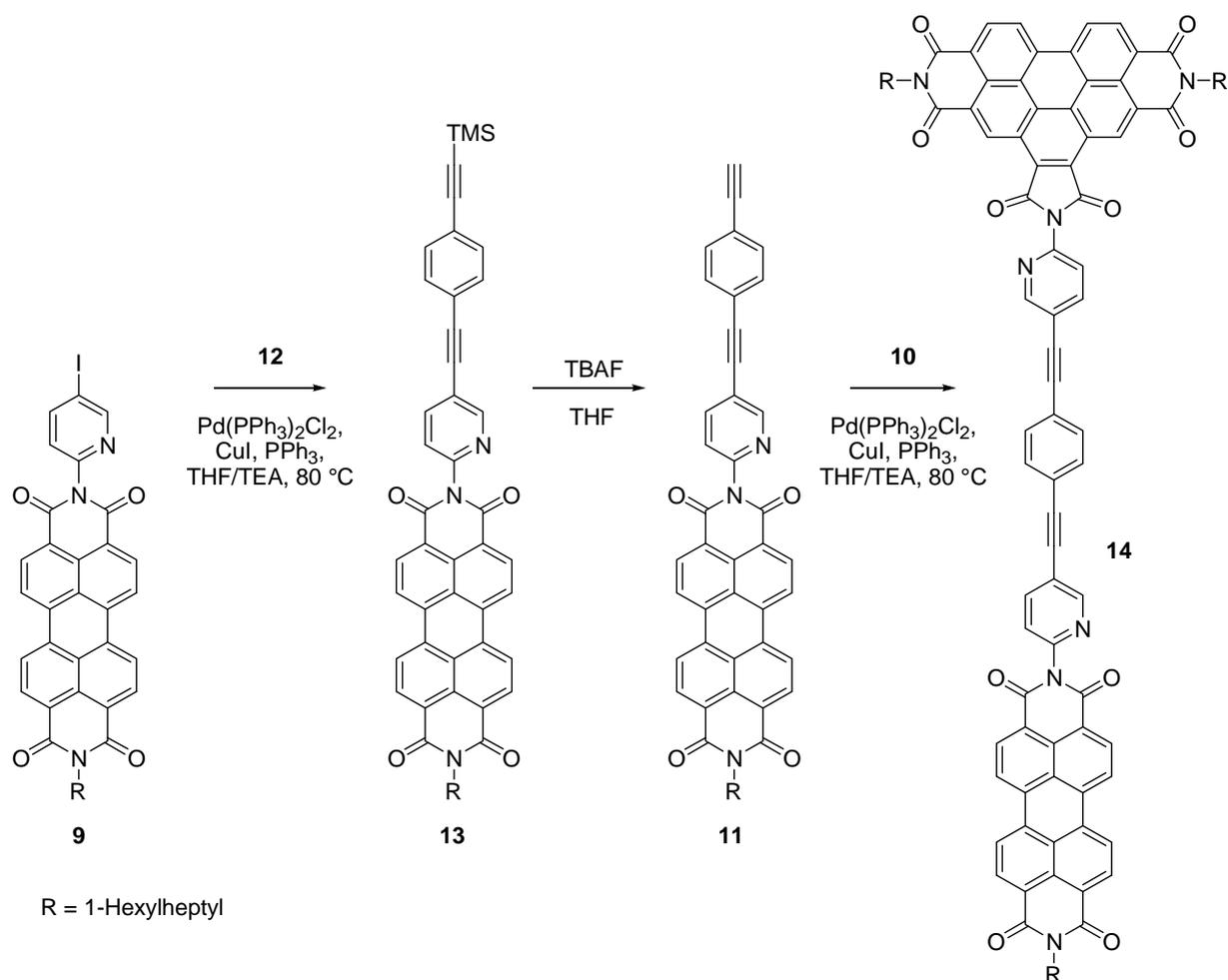


Abbildung 17: Syntheseweg des Bichromophors **14**.

Die Ausbeute der letzten Stufe beträgt für Kreuzkupplungen sehr zufriedenstellende 51 %. Der gewonnene Benzoperylen-Perylen-Bichromophor **14** wurde aufgereinigt und spektroskopisch analysiert. Das Absorptionsspektrum zeigt deutlich, dass die Molekülstruktur einen Benzoperylen- und einen Perylenteil enthält. Am Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) ist zu erkennen, dass trotz der orthogonalen Orientierung der beiden Farbstoffeinheiten zueinander, ein sehr effizienter *Förster*-Resonanzenergietransfer stattfindet. Für die Anregung des kürzerwelligen absorbierenden Energiedonors bei $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ findet man eine Fluoreszenzquantenausbeute^{viii} des Energieakzeptors von 93 %. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{\text{max}} \sim 475 \text{ nm}$ ist kaum zu erkennen (siehe Abbildung 18). Die Fluoreszenzeigenschaften der Perylen-Einheit ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) werden von der veränderten chemischen Umgebung nicht beeinflusst, so dass bei einer Anregungswellenlänge von

^{viii} abgekürzt FQA

491 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % ermittelt werden konnte. Exitonwechselwirkungen zwischen den beiden Chromophoren sind nicht zu beobachten. Zusätzlich wurden während den spektroskopischen Messungen durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Farbstofflösung die Pyridin-Einheiten protoniert. Das nun noch elektronenärmere System zeigte keine signifikanten Änderungen.

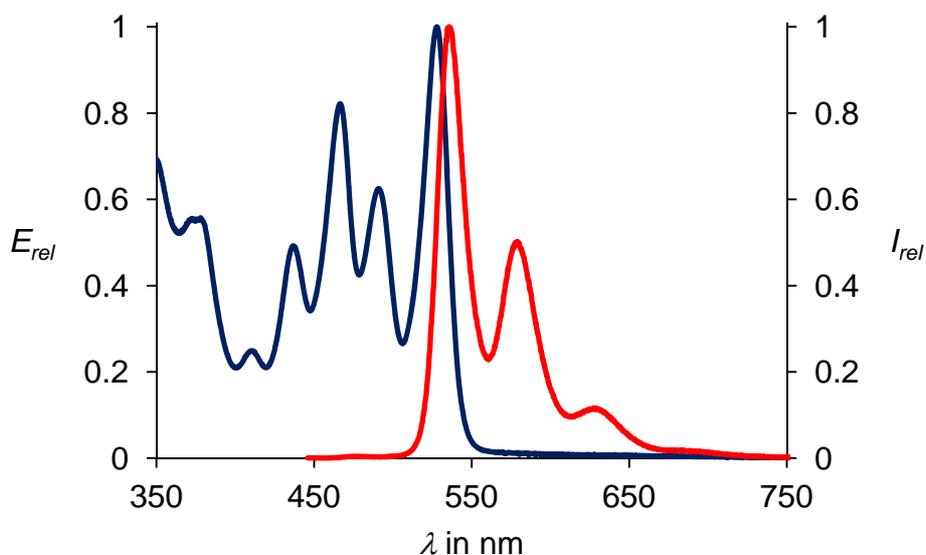
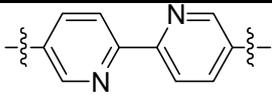
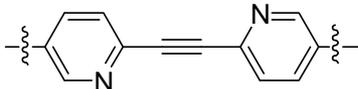
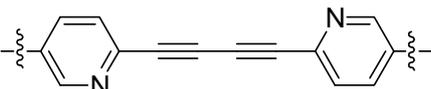
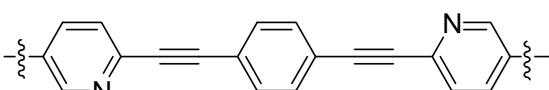
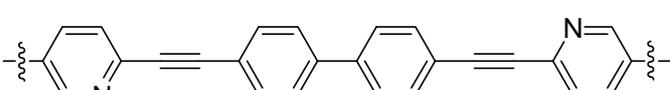


Abbildung 18: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 436$ nm) von **14** in Chloroform.

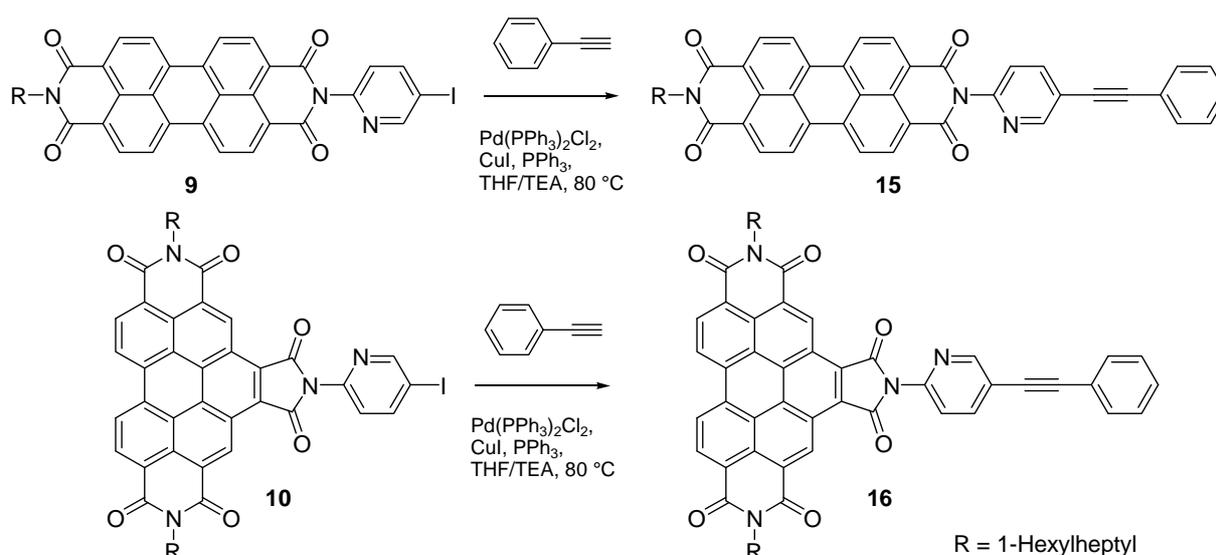
Die Fluoreszenzquantenausbeute von 93 % des Farbstoffs **14** bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm passt in die Reihe, der von *Andreas Esterbauer* bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten der strukturverwandten Verbindungen (siehe Abbildung 10, siehe Tabelle 1). Alle Verbindungen zeigen trotz einer orthogonalen Grundausrichtung der Übergangsdipolmomente des Energiedonors zum Energieakzeptor einen effizienten Energietransfer, der mit zunehmendem Abstand leicht abnimmt.

Tabelle 1: Fluoreszenzquantenausbeuten in Abhängigkeit des Spacers.

Spacer	Fluoreszenzquantenausbeute für $\lambda = 436 \text{ nm}$ [%]
	100
	96 ^a
	97 ^a
	93
	88 ^a

^a Werte aus der Dissertation von *Andreas Esterbauer* entnommen.^[38]

Um auszuschließen, dass der Phenylring des Farbstoffs **14** Einfluss auf den Resonanzenergietransfer nimmt, wurden zusätzlich geeignete Benzoperylen- bzw. Perylenbisimid-Referenzsubstanzen bereit gestellt, anhand derer die spektroskopischen Eigenschaften der isolierten Chromophore untersucht werden konnten. Durch *Sonogashira-Reaktionen* der Iodpyridinfarbstoffe **9** und **10** mit Ethinylbenzol wurden die Farbstoffe **14** und **15** erhalten (siehe Abbildung 19).

**Abbildung 19:** Darstellung der Farbstoffe **15** und **16**.

Die spektroskopisch untersuchten Referenzfarbstoffe **15** und **16** zeigen im Absorptionsspektrum die gleichen Teilbanden wie der Bichromophor **14** (siehe Abbildung 20). Die Fluoreszenz der Benzoperylen-Einheit ($\lambda_{\max} = 476$ nm) besitzt eine Quantenausbeute von circa 7 %. Dies ist ein für Benzoperylentrismide eher kleiner aber nicht unüblicher Wert (bis zu 45 %).^[17,43] Die Zeitkonstante für den Resonanzenergietransfer von der Benzoperylen- auf die Perylen-Einheit ist folglich deutlich kleiner als für den Konkurrenzmechanismus der Fluoreszenzdesaktivierung in der Benzoperylen-Einheit. Das Fluoreszenzspektrum des Einzelchromophors **15** erwies sich als kongruent mit dem Fluoreszenzspektrum des Bichromophors **14** bei beiden Anregungswellenlängen (436 und 491 nm).

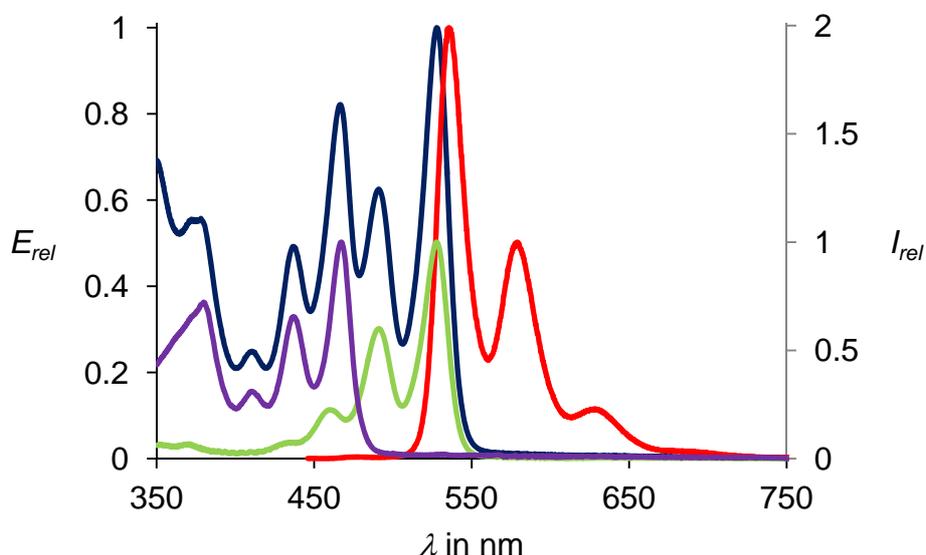


Abbildung 20: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 436$ nm) von **14** im Vergleich mit den Absorptionsspektren von **15** (lila) und **16** (grün) in Chloroform, Referenzen sind zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht.

Nach der Synthese und Untersuchung des Modellfarbstoffs **14** wurde ein weiterer Bichromophor synthetisiert. Dieser sollte sich durch einen fest fixierten Spacer auszeichnen, sich aber jedoch durch eine versetzte Stellung der Farbstoffeinheiten zueinander von **14** unterscheiden. Die so erhaltene Molekülstruktur entspricht einer eingefrorenen Molekülschwingung (frozen vibration). Hierzu tauscht man formal den Phenyling durch 1,5-substituiertes Naphthalin aus.

Den Synthesebaustein 1,5-Diethinylnaphthalin (**19**) erhielt man in drei Stufen aus 1,5-Diaminonaphthalin nach einer Vorschrift von *Rodríguez et al.* (siehe Abbildung 21).^[44] Dazu wurde 1,5-Diaminonaphthalin über das doppelte Diazoniumsalz zum 1,5-Diiodonaphthalin (**17**) umgesetzt. In der nächsten Stufe führte man die Acetylengruppen durch eine palladiumkatalysierte *Sonogashira-Reaktion* mit 2-Methylbut-3-in-2-ol ein. Um die Schutzgruppen wieder zu entfernen, setzte man Verbindung **18** in einer *Retro-Favorskii-Reaktion* in einer Lösung aus Natriumhydroxid in Toluol um. Die dabei erhaltene Diethinyl-Verbindung **19** wurde zum Naphthalinderivat **20** monosilyliert.

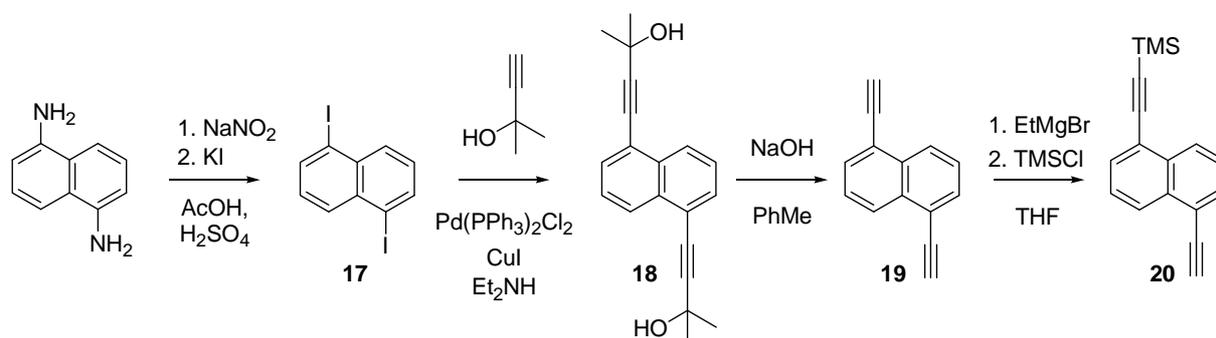


Abbildung 21: Syntheseweg zur Verbindung **20**.

Die Umsetzung des Iodpyridinfarbstoffs **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit dem monosilylierten 1,5-Diethinylnaphthalin (**20**) unter Verwendung des Katalysatorsystems Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI erfolgte analog zur Synthese des Farbstoffs **13**. Der dabei gewonnene Farbstoff **21** konnte mit einer Ausbeute von 50 % elementaranalysenrein isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **21** entsprechen denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Die anschließende Entfernung der TMS-Schutzgruppe erfolgte nach halbminütiger Reaktion von **21** mit Bu₄NF in THF. Der resultierende Farbstoff mit terminalem Alkin **22** konnte mit einer Ausbeute von 98 % elementaranalysenrein erhalten werden. In einer zweiten palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* brachte man Farbstoff **22** mit dem Benzoperylentrismid **10** zur Reaktion (siehe Abbildung 22). Die Synthese wurde unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei Darstellung von **14** durchgeführt. Man erhielt den Heterobichromophor **23** in einer Ausbeute von 51 % elementaranalysenrein.

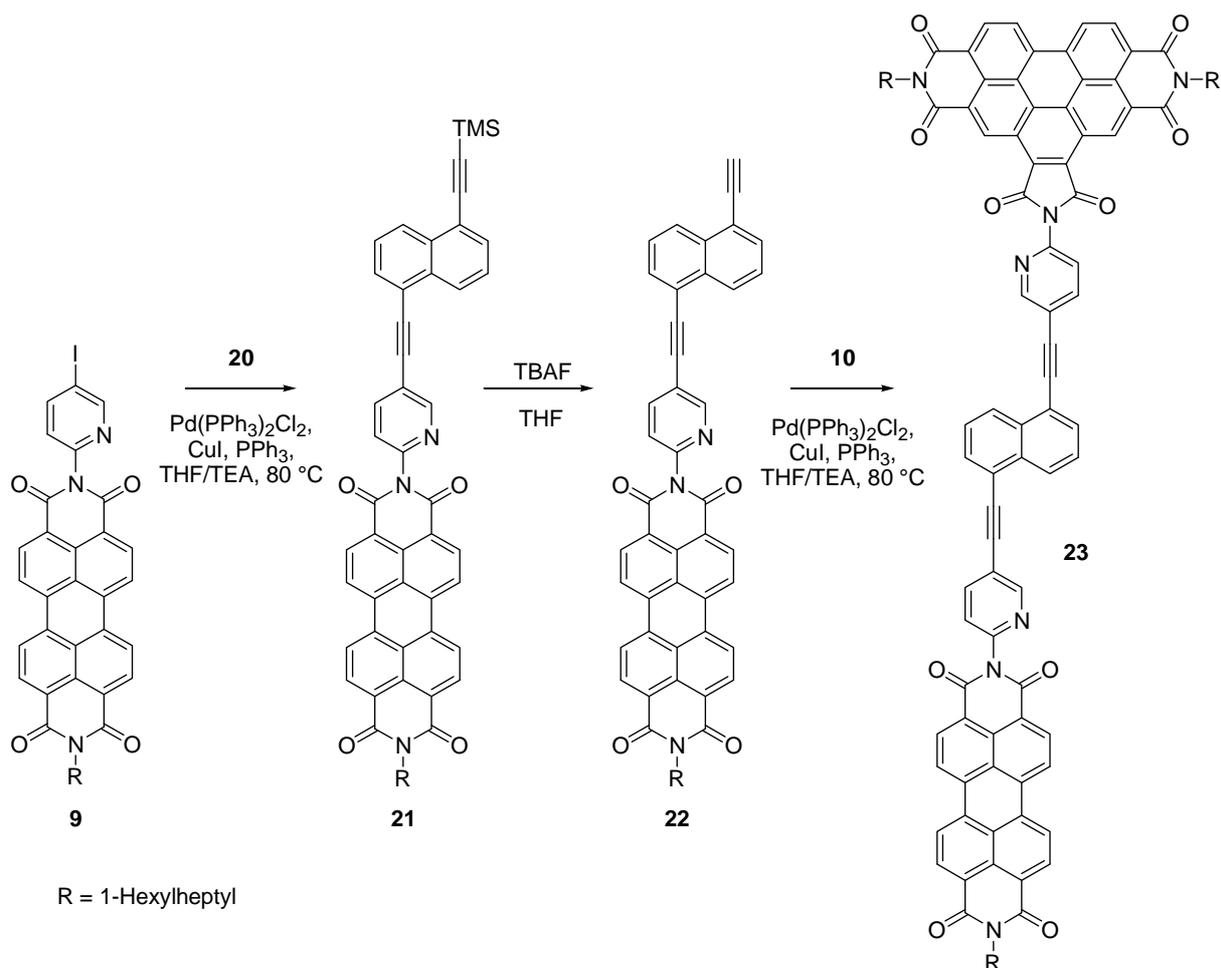


Abbildung 22: Syntheseweg des Bichromophors **23**.

Das Absorptionsspektrum des Heterobichromophors **23** besteht wie erwartet aus der Summe der jeweiligen einzelnen Farbstoffeinheiten. Bei einer Anregung des Energiedonors ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) beobachtet man fast ausschließlich das Fluoreszenzmuster des Energieakzeptors. Auch bei einer leicht verschobenen Ausrichtung der Brücke stellt man eine Fluoreszenzquantenausbeute für den Resonanzenergietransfer von 92 % fest. Vergleicht man diesen Wert mit der Fluoreszenzquantenausbeute des phenylverbrückten Benzoperylen-Perylen-Bichromophor **14** von 93 % ergibt sich nur ein marginaler Unterschied von 1 %. Für diesen Unterschied scheint hierbei eher der größere Abstand als die Orientierung der Chromophore zueinander ausschlaggebend zu sein. Bei einer Anregung des Energieakzeptors ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) konnte eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % gemessen werden. Um die Abstandsabhängigkeit zu bestätigen wurde ein weiterer naphthalinverbrückter Benzoperylen-Perylen-Bichromophor dargestellt. Hierfür wurde in geschmolzenem Imidazol 1,4-Diaminonaphthalin in die Anhydridfunktion des S-13-MIMA (**5**) einkondensiert. Die

Verbindung **24** wurde ohne weitere Aufreinigung mit S-13-Benzoperylen (**6**) in Chinolin zur Reaktion gebracht (siehe Abbildung 23). Man erhielt den naphthalinverbrückten Bichromophor **25** in einer Ausbeute von 21 % elementaranalysenrein.

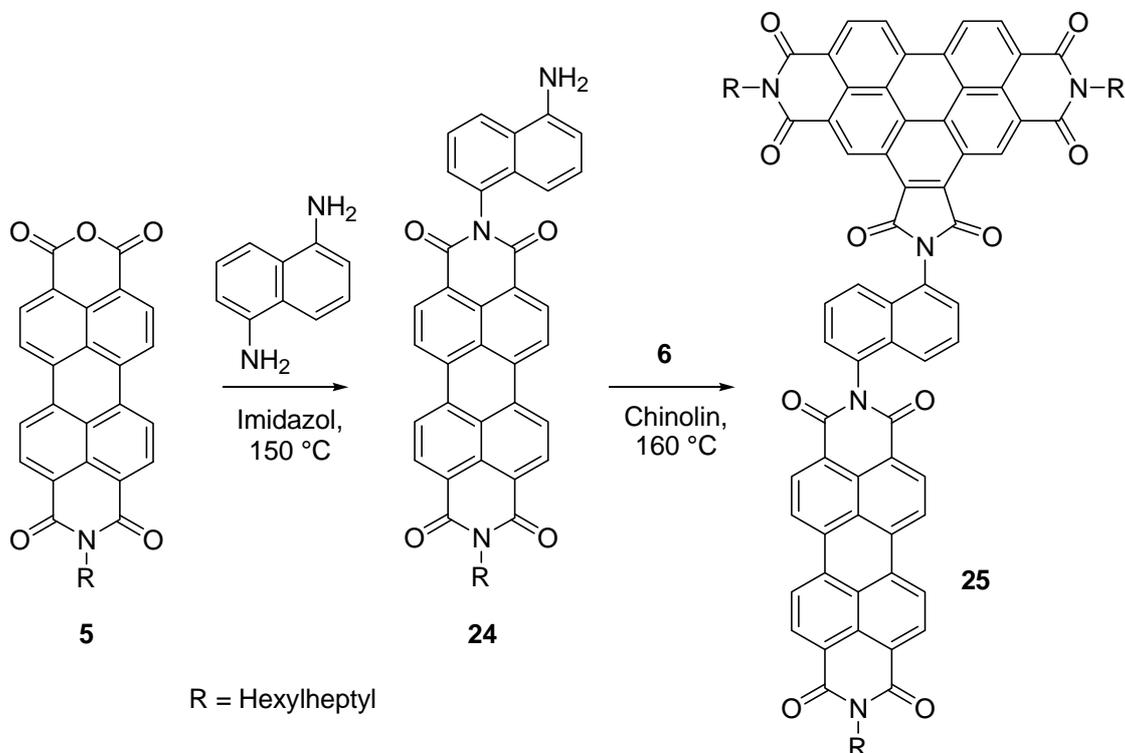


Abbildung 23: Syntheseweg des Farbstoffs **25**.

Der stark fluoreszierende Farbstoff **25** zeigt keine Desaktivierung über einen Enelektronentransfer (SET). Dieser Effekt wäre bei elektronenreichen Substituenten an den Imidgruppen zu erwarten gewesen. Stattdessen ähneln die spektroskopischen Eigenschaften den der bereits synthetisierten Modellfarbstoffen. Das Absorptionsspektrum bildet sich aus der Summe der einzelnen Farbstoffeinheiten. Obwohl sich die Chromophore räumlich sehr nahe stehen, sind keine Exitonwechselwirkungen erkennbar. Bei einer Anregung des Energiedonors ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) beobachtet man ausschließlich das Fluoreszenzmuster des Energieakzeptors (siehe Abbildung 24).

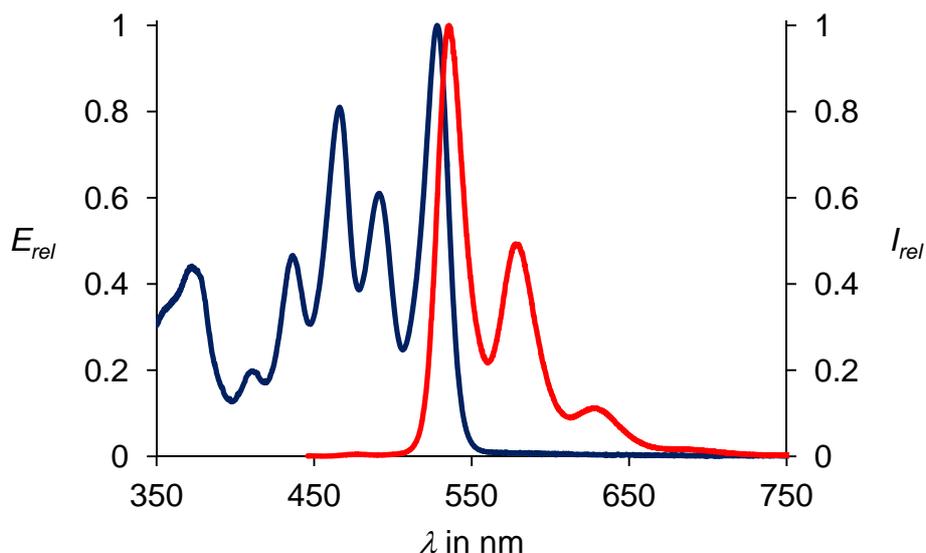


Abbildung 24: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von **25** in Chloroform.

Eine Quantenausbeute von 98 % für den Resonanzenergietransfer von Donor zu Akzeptor spricht für einen sehr effizienten Prozess. Bei einer Anregung des Energieakzeptors ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) konnte eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % gemessen werden. Die Differenz von gerade einmal 2 % lässt sich auf den geringen Abstand der beiden Chromophore zueinander erklären.

In der homologen Reihe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe folgt nach dem Naphthalin das Anthracen. Im Folgenden wurden Vorverbindungen synthetisiert, um zu überprüfen, ob ein anthracenverbrückter Benzoperylen-Perylen-Bichromophor geeignete Stabilität aufweist, um als Modellfarbstoff für den Förster-Resonanzenergietransfer dienen zu können. Dazu wurden die elektronenarmen Iodpyridinfarbstoffe **9** und **10** verwendet, um eine mögliche Fluoreszenzdesaktivierung durch SET entgegen zu wirken.

Den dafür benötigten Synthesebaustein 9-Ethynylanthracen (**27**) konnte man in zwei Stufen aus 9-Bromanthracen gewinnen.^[45] Analog zu 1,5-Diethylnaphthalin (**19**) wurde im ersten Schritt mittels einer palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* mit 2-Methylbut-3-in-2-ol eine Acetylengruppe am Anthracen eingeführt. Um die Schutzgruppe wieder zu entfernen, setzte man in einer *Retro-Favorskii-Reaktion* die Verbindung **28** in einer Lösung aus Natriumhydroxid in Toluol zu 9-Ethynylanthracen (**27**) um (siehe Abbildung 25).

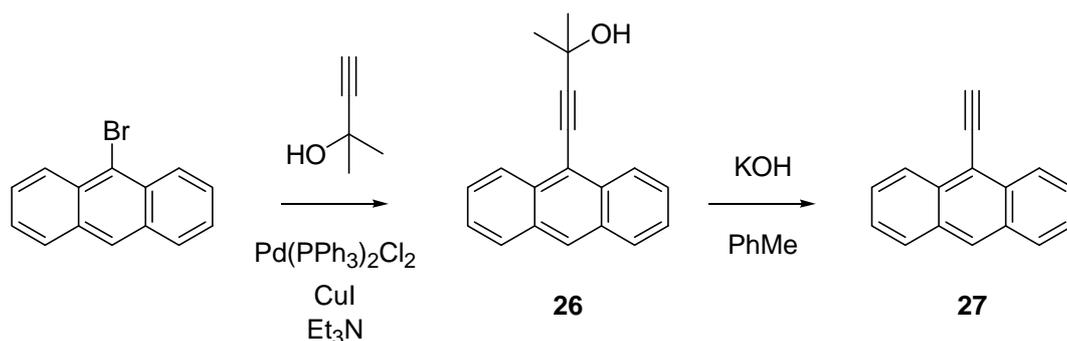


Abbildung 25: Syntheseweg von 9-Ethynylanthracen (**27**).

Durch *Sonogashira-Reaktionen* der Iodpyridinfarbstoffe **9** und **10** mit 9-Ethynylanthracen (**27**) wurden die Referenzfarbstoffe **28** und **29** bereitgestellt. (siehe Abbildung 26).

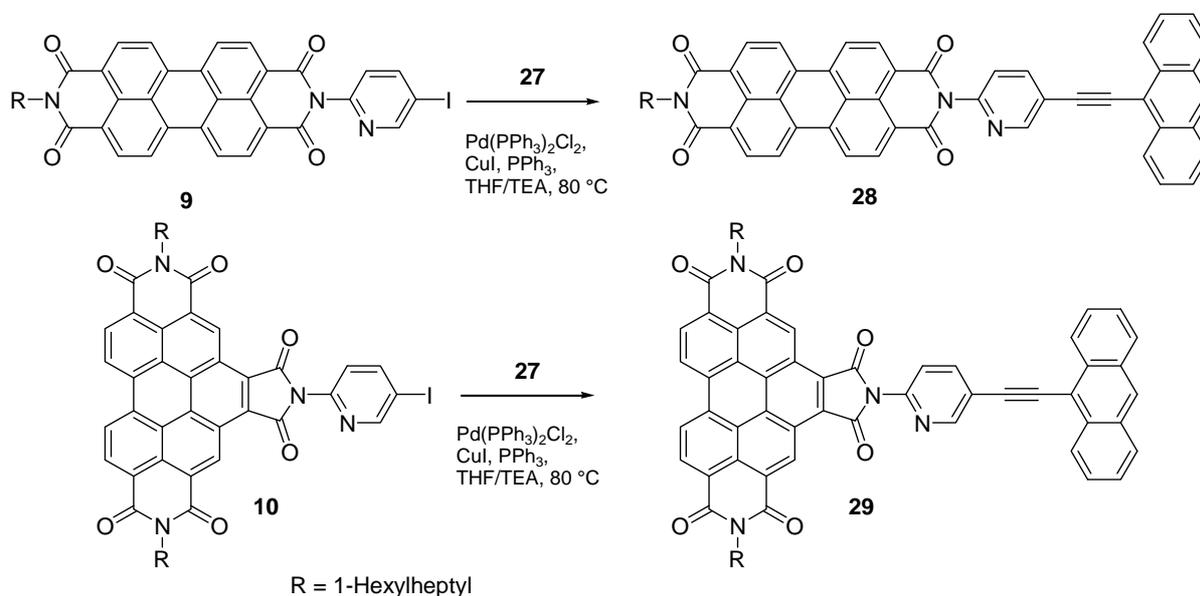


Abbildung 26: Darstellung der Farbstoffe **28** und **29**.

Der Perylenfarbstoff **28** konnte in einer guten Ausbeute von 78 % elementaranalysenrein gewonnen werden. Entgegen den Erwartungen wurde für **28** eine Fluoreszenzausbeute von 0 % bestimmt. Ebenso beobachtete man für das Benzoperylenderivat **29** eine vollkommene Fluoreszenzdesaktivierung. Es wird angenommen, dass trotz Einbaus eines elektronenarmen Pyridinrings eine Fluoreszenzlöschung über einen SET-Mechanismus stattfindet. Zusätzlich zeigte sich vor allem der Benzoperylenfarbstoff **29** als oxidationsempfindlich. So konnte in der Masse ein Peak $[M+2O]^+$ nachgewiesen werden. Die Anthraceneinheit geht somit eine

Diels-Alder-Reaktion mit, vom Farbstoff photochemisch erzeugten, Singulett-Sauerstoff ein. Das Oxidationsprodukt zeigt wieder eine starke Fluoreszenz.

Aufgrund den wenig erfolgversprechenden Referenzverbindung **28** und **29** wurde auf die Darstellung eines anthracenverbrückten Benzoperylen-Perylen-Bichromophors verzichtet.

Ein weiterer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der sich für eine fixiert verschoben orthogonale Orientierung von Benzoperylen und Perylen eignen könnte, ist Pyren. Dieses wird selber als Fluoreszenzsonde in der Fluoreszenzspektroskopie verwendet. Die Synthese sollte analog zum Farbstoff **25** vom entsprechenden Diamin ausgehen.

Den Synthesebaustein 1,6-Diaminopyren synthetisierte man nach einer Vorschrift von *Shudo et al.*^[46] Dazu wurde Pyren in Eisessig gelöst und mit konzentrierter Salpetersäure nitriert. Dabei entstand nicht nur gewünschtes 1,6-Dinitropyren (**30**), sondern auch 1-Nitropyren sowie 1,3- und 1,8-Dinitropyren. Da sich die verschiedenen Nitropyrene nicht voneinander trennen lassen, reduzierte man mit Natriumhydrogensulfid zu den entsprechenden Aminopyrenen. Durch Säulenchromatographie konnten die Aminopyrene voneinander getrennt und das gewünschte 1,6-Diaminopyren (**31**) isoliert werden (siehe Abbildung 27).

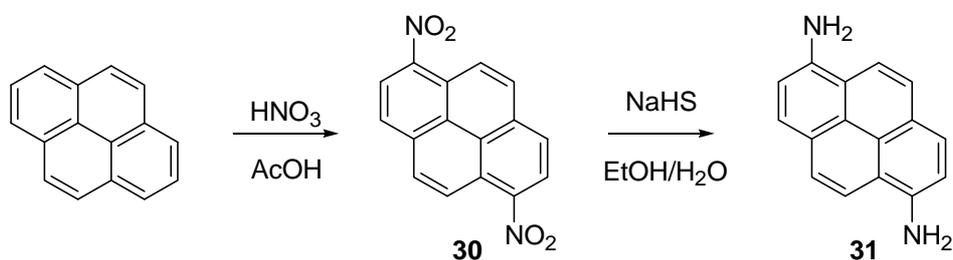


Abbildung 27: Syntheseweg von 1,6-Diaminopyren (**31**).

Im nächsten Schritt wurde das Diamin **31** in Imidazolschmelze in die Anhydridfunktion von S-13-MIMA (**5**) einkondensiert. Die dabei erhaltene Verbindung **30** wurde ohne weitere Aufreinigung mit S-13-Benzoperylen (**6**) in Chinolin zur Reaktion gebracht (siehe Abbildung 28). Man erhielt den pyrenverbrückten Bichromophor **33** in einer Ausbeute von 7 %.

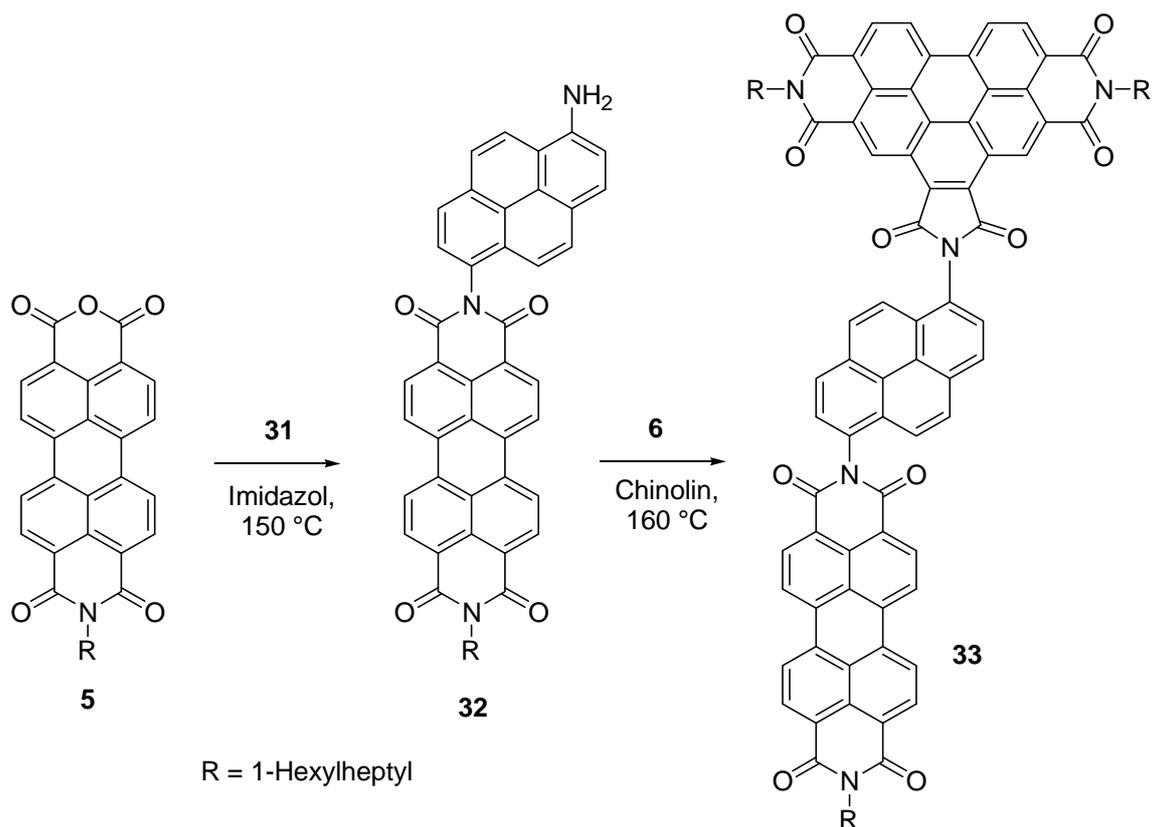


Abbildung 28: Syntheseweg des Farbstoffs (**33**).

Nach erfolgreicher Synthese wurden die optischen Eigenschaften von **33** untersucht. Das Absorptionsspektrum von **33** unterscheidet sich gegenüber den bisher synthetisierten bichromophoren Benzoperylen-Perylen-Verbindungen nicht. Es entspricht der Summe der beiden einzelnen chromophoren Einheiten. Augenscheinlich war zu erkennen, dass die Pyren-Brücke eine vollkommene Fluoreszenzlöschung des Farbstoffs bewirkt. Dies wurde durch fluoreszenzspektroskopische Messungen bestätigt. Es ist davon auszugehen, dass eine Desaktivierung über den SET-Mechanismus stattfindet. Deshalb wurde auf die weitere Synthese von pyrenverbrückten Bichromophoren verzichtet.

3.1.3 Darstellung von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren mit Bicyclo[2.2.2]octanyl-, Cubyl- und Diamantylbrücken

Im vorherigen Kapitel wurden ausschließlich aromatische Kohlenwasserstoffe als verbrückende Einheiten für Benzoperylen-Perylen-Bichromophore verwendet. Die synthetisierten Modellfarbstoffe besitzen somit ein vollständig konjugiertes π -System. Um auszuschließen, dass dieses π -System durch einen *Dexter*-Mechanismus Beiträge zum Energietransfer einbringt, benötigt man Donor-Akzeptor-Paare, die sich durch ein rein aliphatisches polycyclisches Brückensystem auszeichnen. Dadurch soll ein theoretisch möglicher Energieübertrag über einen orbitalvermittelten Transfer minimiert und ein *Dexter*-Mechanismus ausgeschlossen werden können.

Optimale Synthesebausteine zum Unterbinden von Orbitalüberlappungen sind die Käfigverbindungen Bicyclo[2.2.2]octan, Cuban und Diamantan (siehe Abbildung 29). Diese Verbindungen besitzen nur sp^3 -Orbitale.

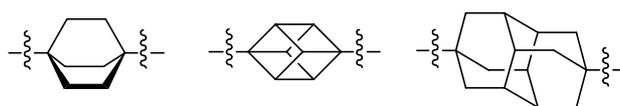


Abbildung 29: Von links nach rechts: Bicyclo[2.2.2]octan, Cuban und Diamantan.

Die Orientierung der Dipolmomente der Donor-Akzeptor-Paare wird beim Bicyclo[2.2.2]octan und Cuban orthogonal, sowie beim Diamantan leicht versetzt zueinander gehalten. Dies soll eine Desaktivierung des *Förster*-Resonanzenergietransfers gemäß der *FRET*-Formel herbeiführen. Zudem sollen durch Variation des Brückenmoleküls mehrere Benzoperylen-Perylen-Paare mit unterschiedlichen Abständen zueinander dargestellt werden. Um die Käfigverbindungen mit den jeweiligen Farbstoffmolekülen verbinden zu können müssen entsprechende Funktionalitäten eingeführt werden. Der bewährte Syntheseweg über die jeweiligen Bisacetylene wird übernommen.

Für die spätere Interpretation der optischen Eigenschaften wurden zunächst geeignete Benzoperylen- bzw. Perylen-Referenzsubstanzen bereitgestellt, anhand derer die spektroskopischen Eigenschaften der isolierten Chromophore untersucht werden können. So lässt sich Bicyclo[2.2.2]octan formal in zwei *tert*-Butyl- und Diamantan in zwei Adamantangruppen aufteilen. *tert*-Butylacetylen ist käuflich erwerbbar. Der Synthesebaustein 1-Ethynyladamantan (**35**) wurde gemäß einer Vorschrift von *Stetter et al.* ^[47] bereitgestellt. Im

ersten Schritt setzte man 1-Bromadamantan mit Hilfe der Lewis-Säure Aluminium(III)bromid in Vinylbromid um. Die Verbindung **34** wurde durch zweifache Eliminierung von Bromwasserstoff zum gewünschten Synthesebaustein 1-Ethynyladamantan (**35**) umgesetzt (siehe Abbildung 30).

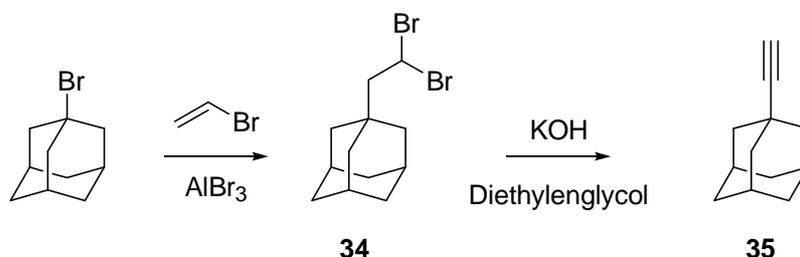


Abbildung 30: Syntheseweg von 1-Ethynyladamantan (**35**).

Durch *Sonogashira-Reaktionen* der Iodpyridinfarbstoffe **9** und **10** mit *tert*-Butylacetylen, bzw. 1-Ethynyladamantan (**35**) wurden die Referenzfarbstoffe **36**, **37**, **38**, und **39** erhalten (siehe Abbildung 31).

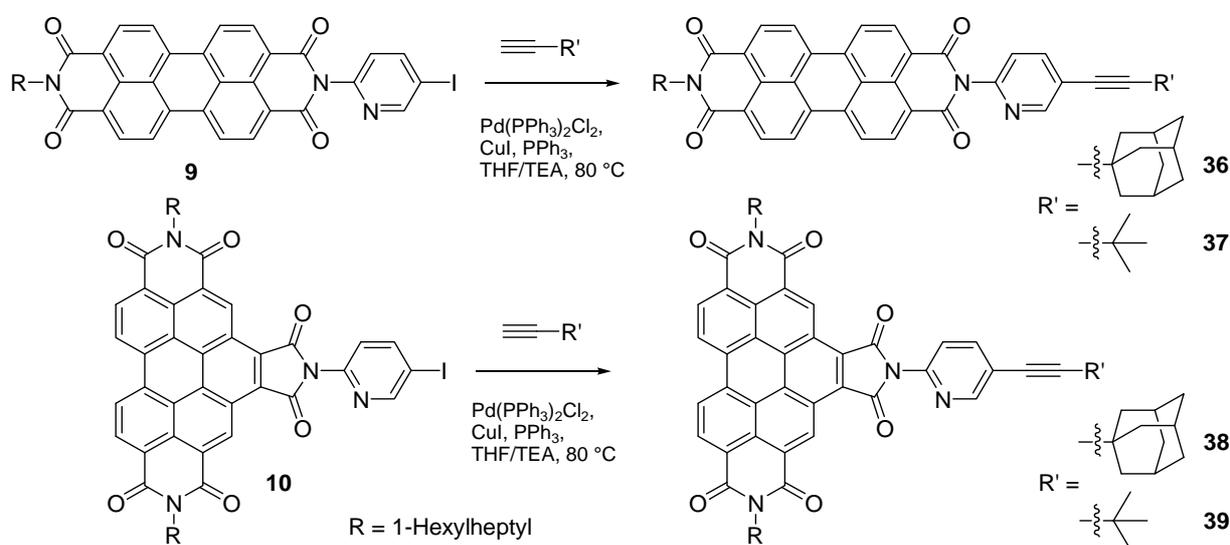


Abbildung 31: Darstellung der Farbstoffe **36**, **37**, **38** und **39**.

Die beiden Perylenfarbstoffe **36** und **37** zeigen die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie die Fluoreszenzstandardverbindung S-13 (**4**) (siehe Abbildung 32). Für die Benzoperylentrisimide **38** und **39** ließen sich Fluoreszenzquantenausbeuten von 11 und 16 % bestimmen. Diese Werte sprechen dafür, dass der Substituent elektronenarm genug ist um

effektiv einem SET entgegenzuwirken. Die Strukturen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **38** und **39** entsprechen denen von typischen Benzoperylnterisimide (siehe Abbildung 32).

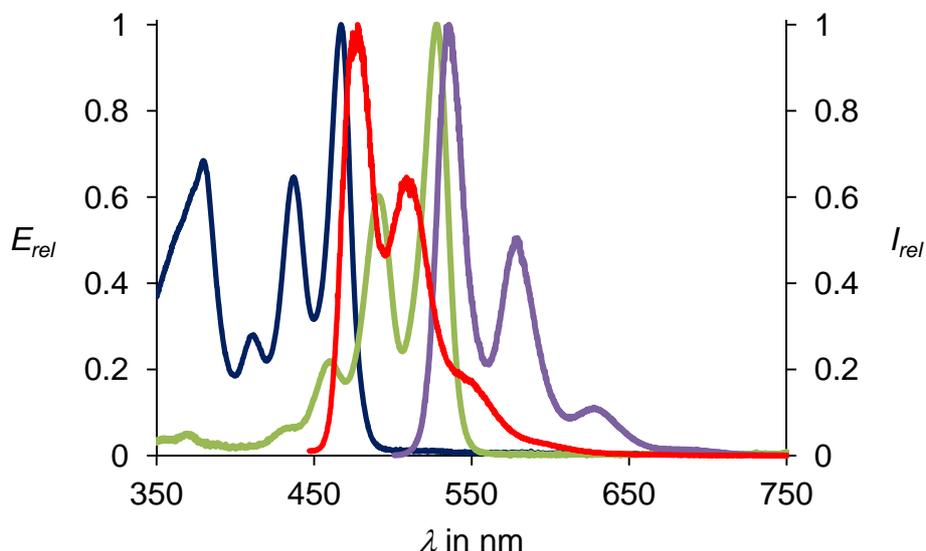


Abbildung 32: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) von **38** und Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{exc} = 491$ nm) von **36**.

Um den Energieübertrag eines bicyclo[2.2.2]octanverbrückten Donor-Akzeptor-Paares untersuchen zu können synthetisierte man den dafür benötigten Synthesebaustein 1,4-Diethinylbicyclo[2.2.2]octan. Dieser wurde bereits in verschiedenen Donor-Akzeptor-Systemen als Spacerfragment verwendet.^[33,51] Man ging von Synthesevorschriften von von Gersdorff *et al.*,^[48] Kumar *et al.*,^[49] Albinsson *et al.*,^[33] Martin *et al.*^[50] und Goldsmith *et al.*^[51] aus.

Im ersten Syntheseschritt setzte man Bernsteinsäurediethylester in einer *Dieckmann-Kondensation* zum Dioxocyclohexan-Derivat **40** um. Anschließend deprotonierte man mit Natriumhydrid die aciden Wasserstoff-Atome der 1,3-Diketogruppen der Verbindung **40** zu den entsprechenden Enolaten. Um das Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst aufzubauen setzte man diese Enolatform mit 1,2-Dibromethan zu **41** um. Um die Carbonylgruppen zu entfernen generierte man zunächst unter Verwendung von 1,3-Dimercaptopropan das Bisdithian **42**. Durch eine reduktive Entschwefelung mit Raney-Nickel konnte anschließend der Diethylester **43** gewonnen werden. In der nächsten Synthesestufe wurde **43** unter Verwendung von LiAlH_4 zum Diol **44** reduziert. In einer typischen *Swern-Oxidation* konnte aus **44** das Dicarbaldehyd

45 gewonnen werden. Um ein Aldehyd in einer C1-Homologisierung in das entsprechende terminale Alkin umzuwandeln entwickelten *E. J. Corey* und *P. L. Fuchs*^[52] ein entsprechendes Syntheseprotokoll. Hierzu wurde Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd (**45**) in einer *Wittig*-analogen Reaktion zuerst in das Dibromoolefin **46** überführt. Anschließend wurde **46** mit Hilfe von *n*-Butyllithium zu 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan (**47**) umgesetzt. Im letzten Schritt monosilylierte man **47** zum gewünschten Synthesebaustein **48** (siehe Abbildung 33).

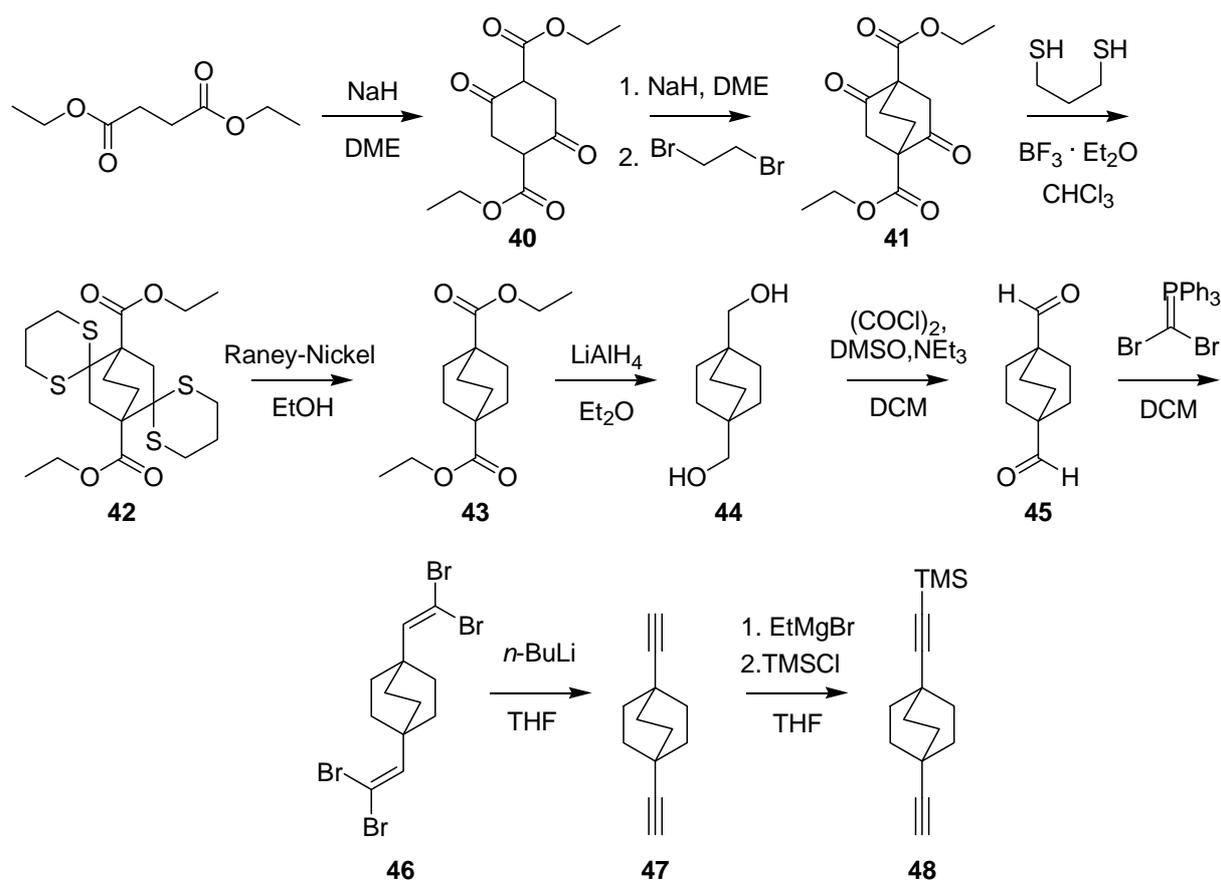


Abbildung 33: Syntheseweg des monosilylierten 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octans (**48**).

Von 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan (**47**) konnten Kristalle aus Dichlormethan und *n*-Hexan gezogen werden. Die Kristallstruktur bestätigt die erwartete *D*_{3h}-Symmetrie. (siehe Abbildung 34).

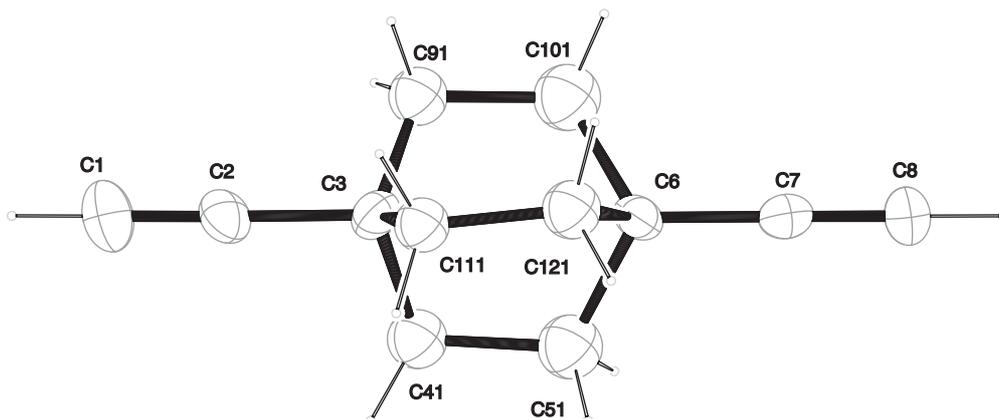


Abbildung 34: Einkristallstrukturanalyse von 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan (**47**).

Die Umsetzung des Iodpyridinfarbstoffs **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit dem monosilylierten 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan (**48**) unter Verwendung des Katalysatorsystems Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI erfolgte analog zur Synthese der Farbstoffe **13** und **21**. Der dabei gewonnene Farbstoff **49** konnte mit einer Ausbeute von 64 % elementaranalysenrein isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **49** entsprechen denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Die anschließende Entfernung der TMS-Schutzgruppe erfolgte nach halbminütiger Reaktion von **49** mit Bu₄NF in THF. Der resultierende Farbstoff mit terminalem Alkin **50** konnte mit einer Ausbeute von 92 % elementaranalysenrein erhalten werden. In einer zweiten palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* brachte man Farbstoff **50** mit dem Benzoperylen-trisimid **10** zur Reaktion (siehe Abbildung 35). Die Synthese wurde unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von **14** und **23** durchgeführt. Man erhielt den Heterobichromophor **51** in einer Ausbeute von 60 % elementaranalysenrein.

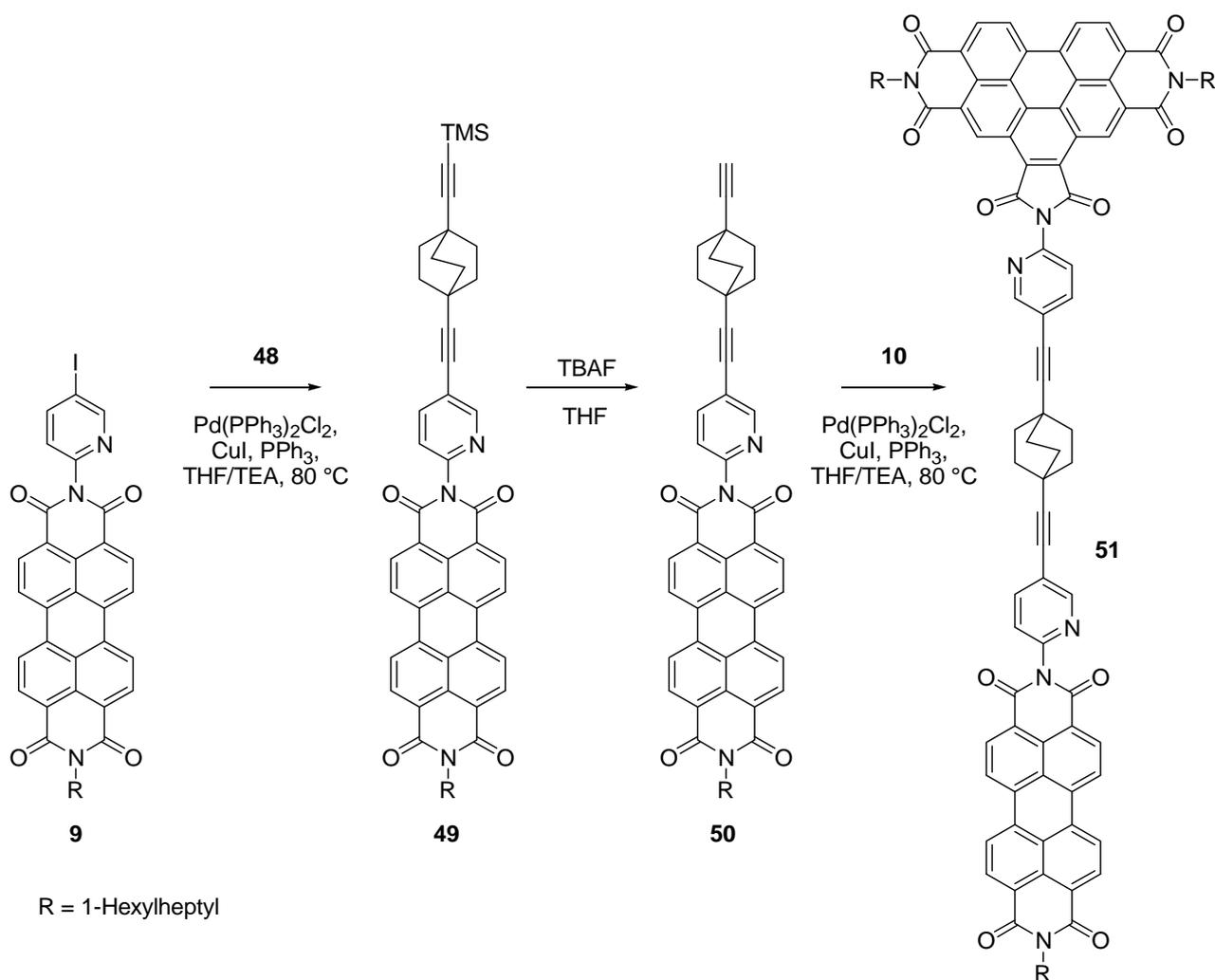


Abbildung 35: Syntheseweg des Farbstoffs **51**.

Das in Abbildung 36 dargestellte Absorptionsspektrum von **51** zeigt deutlich, dass das Molekül einen Benzoperylen- und einen Peryleneil enthält. Am Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) ist zu erkennen, dass trotz der orthogonalen Orientierung der beiden Farbstoffeinheiten zueinander und der eingebauten aliphatischen Brücke, ein sehr effizienter Förster-Resonanzenergietransfer stattfindet. Für die Anregung des kürzerwellig absorbierenden Energiedonors bei $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$ findet man eine Fluoreszenzquantenausbeute des Energieakzeptors von 96 %. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{\text{max}} \sim 475 \text{ nm}$ ist kaum zu erkennen. Die Fluoreszenzeigenschaften der Perylen-Einheit ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) werden von der veränderten chemischen Umgebung nicht beeinflusst, so dass bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % ermittelt werden konnte.

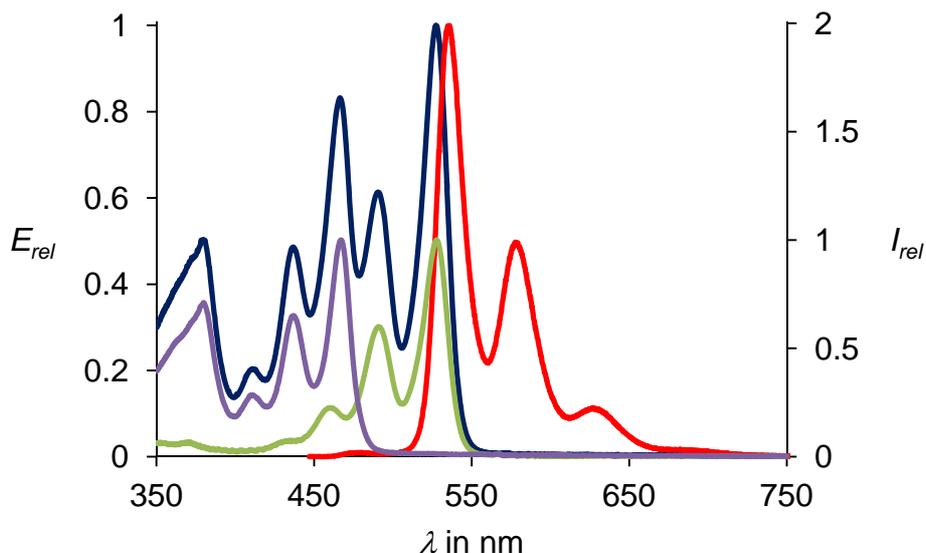


Abbildung 36: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von **51** im Vergleich mit den Absorptionsspektren von **39** (lila) und **37** (grün) in Chloroform, Referenzen sind zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht.

Zusätzlich wurden während den spektroskopischen Messungen durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Farbstofflösung die Pyridin-Einheiten protoniert. Das nun noch elektronenärmere System zeigte keine signifikanten Änderungen.

Ein weiterer polycyclischer Kohlenwasserstoff, der sich als verbrückendes Element eignen könnte, ist Cuban. Das recht ungewöhnliche Molekül gehört zur Klasse der platonischen Verbindungen und besitzt ungeheuer gespannte Bindungswinkel von 90° . Die Synthese wurde erstmals 1964 von *T. Cole* und *P. Eaton* durchgeführt^[53], wobei zwei ringverengende *Favorskii*-Umlagerungen als entscheidende Reaktionsschritte gelten. Diese elegante und gelungene Syntheseroute wurde soweit beibehalten, nur die ersten Schritte wurden von *Chapman et al.* weiter vereinfacht.^[54,55] In der Zwischenzeit wurden eine Vielzahl von Cubanderivaten – beispielweise sehr energiereiche Treibstoffe – systematisch dargestellt.^[56]

Um das Cubangerüst aufzubauen^{ix} (siehe Abbildung 37) stellt man im ersten Syntheseschritt das Cyclopentanon-Ethylenketal (**52**) dar.^[57] Dieses wurde anschließend zur Verbindung **53** tribromiert. Durch Eliminierung von **53** mit Natriummethanolat in Methanol wurde Bromcyclopentadienon-Ethylenketal erhalten, das unter den Reaktionsbedingungen spontan zum *Diels-Alder*^[58]-Dimer **54** reagiert. In Salzsäure/THF-Lösung konnte selektiv eine

^{ix} Ich bedanke mich sehr herzlich bei Prof. Dr. H. Langhals für die Bereitstellung größerer Mengen an **55** sowie für die zahlreichen Ratschläge bei den darauffolgenden Stufen hin zum Cuban.

Ketalfunktion unter Bildung von **55** abgespalten werden. [2+2]-Photocyclisierung in Benzol mit einer Quecksilberdampflampe (*Hanovia* 450 W, Pyrexglasfilter, doppelwandiger Kühlmantel) ergab das Käfigprodukt **56**. Das verbleibende Ethylenketal konnte in konz. Schwefelsäure abgespalten werden und durch Etherperforation das Diketon **57** gewonnen werden. Über zwei ringverkleinernde *Favorskii*-Umlagerungen konnte der Synthesebaustein 1,4-Cubandicarbonsäure (**58**) erhalten werden.

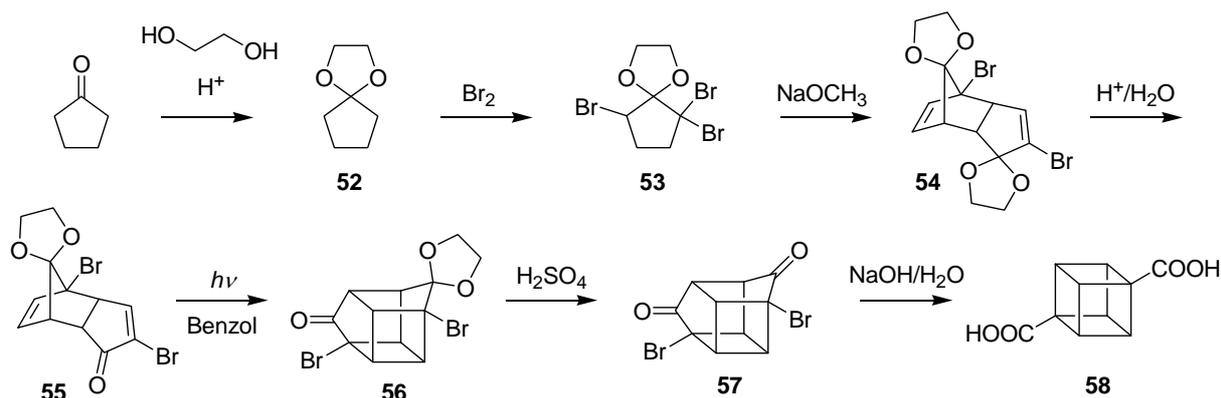


Abbildung 37: Syntheseweg zur 1,4-Cubandicarbonsäure (**58**).

Für eine Kopplung mit den Farbstoffmolekülen mussten die in 1,4-Position angeordneten funktionellen Gruppen weiter modifiziert werden. Dafür ging man gemäß einer Literaturvorschrift von *Eaton et al.* vor.^[59] Zuerst wurde 1,4-Cubandicarbonsäure (**58**) in Methanol unter Verwendung eines Dowex[®] 50W-X8 Harzes zum Diester **59** umgesetzt. In der nächsten Synthesestufe wurde **59** unter Verwendung von LiAlH_4 zum Diol **60** reduziert. In einer typischen *Swern-Oxidation* konnte aus **60** das Dicarbaldehyd **61** gewonnen werden. Gemäß dem *Corey-Fuchs*-Syntheseprotokoll wurde Cuban-1,4-dicarbaldehyd (**61**) in einer *Wittig*-analogen Reaktion zuerst in das Dibromoolefin **62** überführt. 1,4-Diethinylcuban neigt zur leichten Zersetzung. Deswegen wurde **62** mit Hilfe von *n*-Butyllithium und Chlortrimethylsilan zum zweifachsilylierten 1,4-Diethinylcuban (**63**) umgesetzt. Im letzten Schritt desilylierte man **63** stöchiometrisch mit Methyllithium zum gewünschten Synthesebaustein **64** (siehe Abbildung 38).

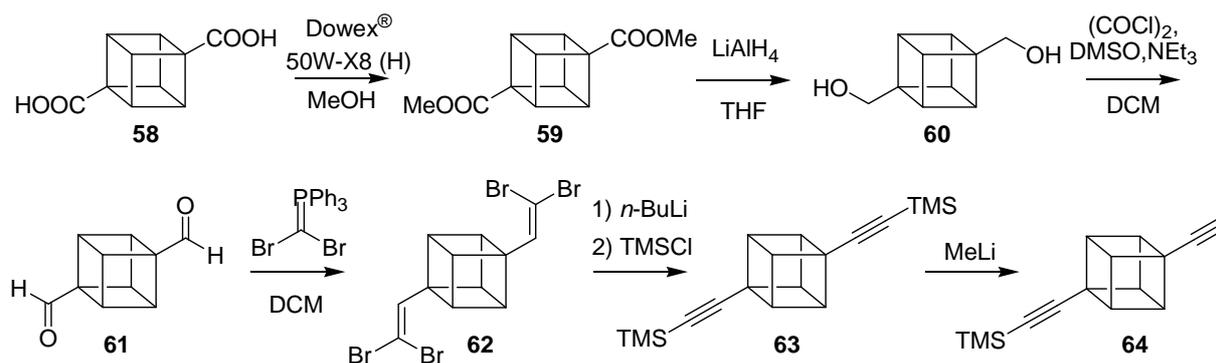


Abbildung 38: Syntheseweg zum monosilyliertem 1,4-Diethynylcuban (**64**).

Die Umsetzung des Iodpyridinfarbstoffs **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit dem monosilylierten 1,4-Diethynylcuban (**64**) unter Verwendung des Katalysatorsystems Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI erfolgte analog zur Synthese der Farbstoffe **13**, **21** und **51**. Der dabei gewonnene Farbstoff **65** konnte mit einer Ausbeute von 49 % elementaranalysenrein isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **65** entsprechen denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Die anschließende Entfernung der TMS-Schutzgruppe erfolgte nach halbminütiger Reaktion von **65** mit Bu₄NF in THF. Der resultierende Farbstoff mit terminalem Alkin **66** konnte mit einer Ausbeute von 98 % elementaranalysenrein erhalten werden. In einer zweiten palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* brachte man Farbstoff **66** mit dem Benzoperylentrissimid **10** zur Reaktion (siehe Abbildung 39).

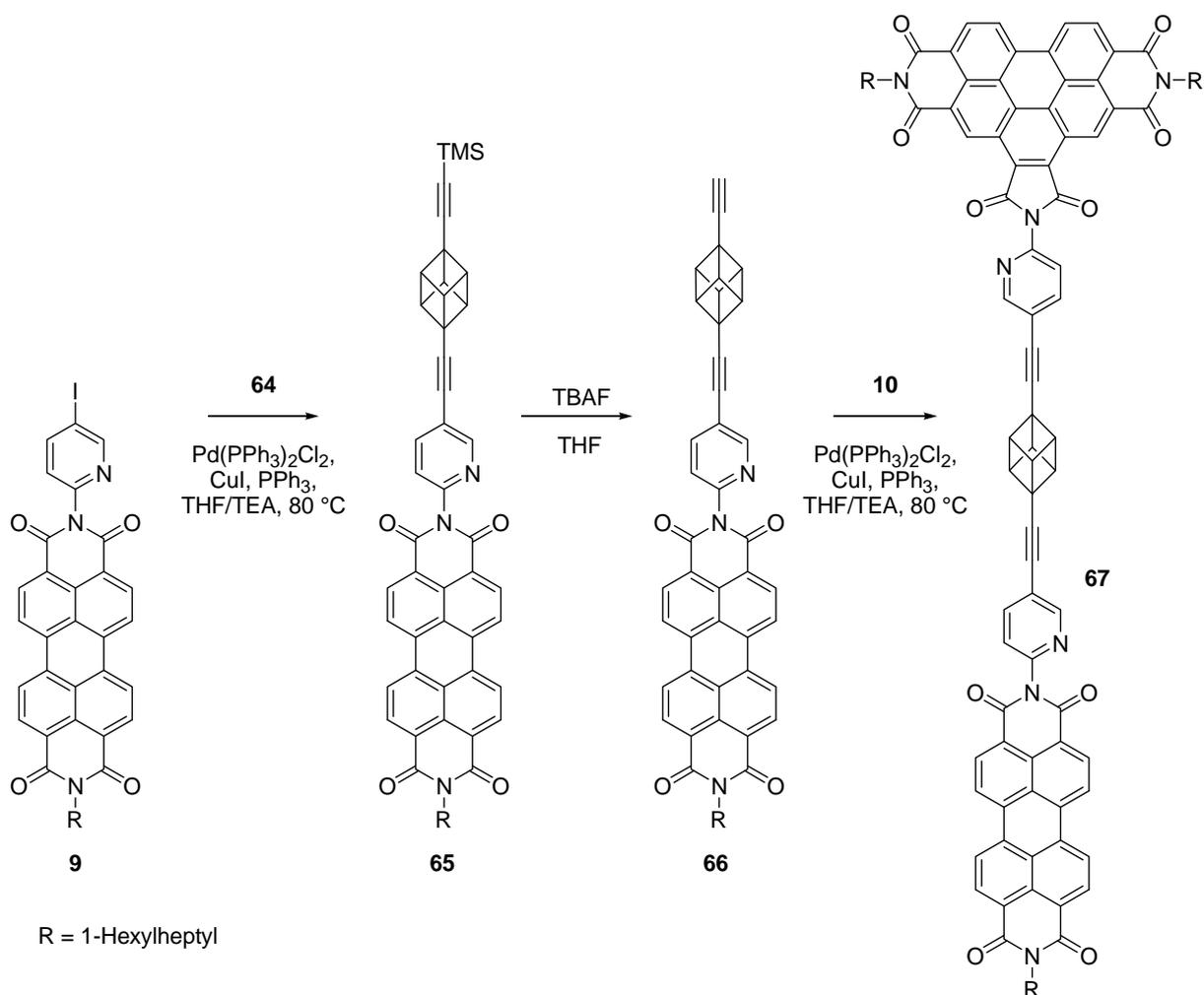


Abbildung 39: Syntheseweg des Farbstoffs **67**.

Die Synthese wurde im Gegensatz zu den Farbstoffen **14**, **23** und **51** mit einer auf 4 Stunden verkürzten Reaktionsdauer durchgeführt. Man erhielt den Heterobichromophor **67** in einer Ausbeute von 37 %. Bei der Säulenchromatographie sowie bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen bemerkte man, dass der cubanverknüpfte Benzopyrylen-Perylen-Bichromophor **67** sich im Gegensatz zu seinen monochromophoren Vorstufen als instabil erwies. Auf dem Dünnschichtchromatogramm sind eine Reihe orangefarbener Zerfallsprodukte zu erkennen. Zudem weisen diese im Gegensatz zu **67** eine komplette Fluoreszenzlöschung auf. Es ist zu vermuten, da dieses Phänomen bisher nur beim cubanverknüpften Bichromophor zu beobachten war, dass die 1,4-verknüpfende Cuban-Einheit den großen starren Resten nicht standhält. Trotzdem wurden von frisch durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgereinigte Proben UV/Vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen (siehe Abbildung 40).

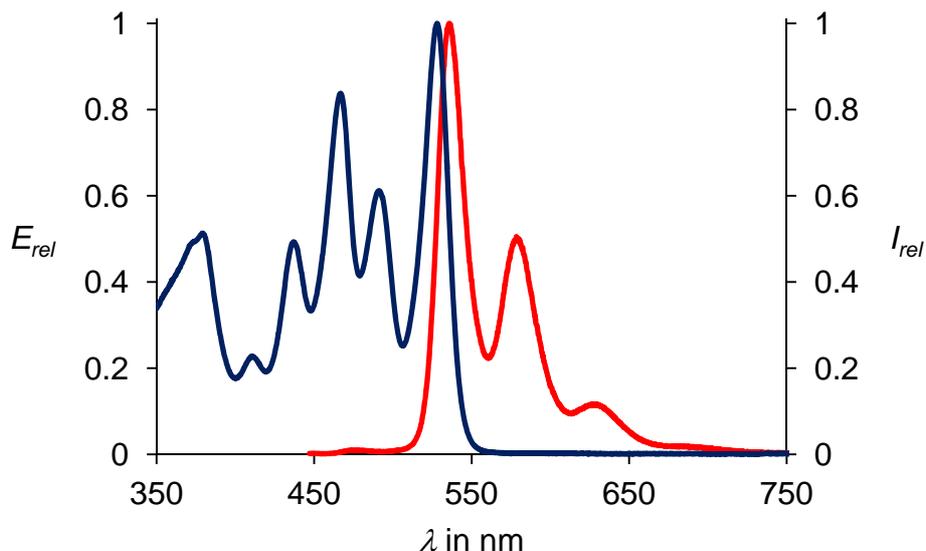


Abbildung 40: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) von **67** in Chloroform.

Das in Abbildung 40 dargestellte Absorptionsspektrum von **67** zeigt deutlich, dass das Molekül aus einer Benzoperylen- und Perylen-Einheit besteht. Trotz orthogonaler Orientierung der beiden Farbstoffeinheiten zueinander und der eingebauten aliphatischen Brücke findet bei einer Anregung $\lambda_{exc} = 437$ nm ein sehr effizienter Förster-Resonanzenergietransfer statt. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei dieser Wellenlänge beträgt 87 %. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{max} \sim 475$ nm ist kaum zu erkennen. Bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm wurde eine Fluoreszenzquantenausbeute von 95 % ermittelt. Die Diskrepanz zu 100 % ist auf die Instabilität der Verbindung in Chloroformlösung zurückzuführen. Nichtsdestotrotz zeigt der cubanverknüpfte Heterobichromophor **67** die gleichen spektroskopischen Abweichungen von der FRET-Formel wie die Donor-Akzeptor-Paare **14**, **23** und **51**.

Durch den Einbau einer noch größeren Käfigverbindung werden nun die Farbstoffe weiter entkoppelt. Dazu eignet sich eine „Diamant-Einheit“, nämlich das aus zwei Adamantan-Einheiten bestehende Diamantan (siehe Abbildung 41). Durch die leicht verschobenen apicalen Positionen soll ein Vibrationszustand (frozen vibration) simuliert werden.

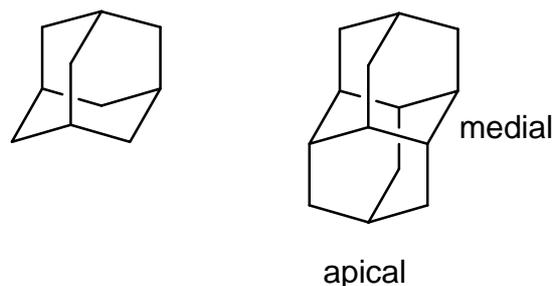


Abbildung 41: links: Adamantan, gemäß der *von-Baeyer-Nomenklatur*^[60] Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan; rechts: Diamantan, Pentacyclo[7.3.1.1^{4,12}.0^{2,7}.0^{6,11}]tetradecan.

Auf dem 19. internationalen IUPAC-Kongress in London 1963 verwendete Prelog den bis dato unbekanntem zweiten Diamantoiden als Kongresssymbol und ermutigte die Teilnehmer zu dessen Synthese durch sein Vorwort im Abstract-Buch: „*The Synthesis of the Congress Emblem, ..., is suggested as a challenging objective for the participants in the Congress.*“^[61] Von diesem Treffen stammte auch der erste Name dieses Moleküls, nämlich „*Congressan.*“^[62] Nur zwei Jahre später veröffentlichten *Cupas et al.*^[61] tatsächlich die Synthese von Congressan durch eine [2+2]-Photodimerisierung von Norbornen, gefolgt von einer Stabilomer-Umlagerung mit AlCl_3 .^[63] Leider betrug die Ausbeute nur 1 %. Durch einen Vorschlag von *Vogl et al.* im Jahr 1966 wurde Congressan in Diamantan umbenannt und alle weiteren Diamantoide sollten gemäß einer logischen Reihenfolge mit Tri-, Tetra- usw. benannt werden.^[64] Heutzutage wird Diamantan seit einigen Jahren hauptsächlich aus Rohöl, Erdgas und anderen kohlenwasserstoffreichen Materialien gewonnen. Zudem kann Diamantan in vier Stufen aus Norbornadien im Laboratorium synthetisiert werden.^[65] Die Chemie des Diamantans gewinnt in den letzten Jahren in der Forschung immer mehr an Interesse. Durch die einzigartige Struktur stellt Diamantan einen äußerst ungewöhnlichen Synthesebaustein dar, der dank neuer Funktionalisierung des Grundgerüsts für sehr unterschiedliche Anwendungen, wie z. B. Polymere, Oberflächenbeschichtung, Medizin, molekulare Elektronik usw. von Interesse ist.^[66] So stellt die selektive Funktionalisierung von Diamantan eine erhebliche Herausforderung dar, da es zwei Arten von tertiären C-H-Bindungen enthält. Diese nehmen die sechs medialen Positionen am zentralen Cyclohexanring sowie zwei apicale Positionen ein. Die ersten Funktionalisierungen von Diamantan wurden von *Gund et al.* vorgenommen und führten zu etwa einem Dutzend neuer Verbindungen.^[67] Seitdem finden sich immer mehr spezifische Funktionalisierungsmöglichkeiten, sodass es z. B. als starres Verbindungsstück für einen „molekularen Kreisel“

eingesetzt werden kann.^[68] Der 180°-Winkel macht Diamantan zu einem wertvollen Abstandhalter mit einer definierten Größe, dessen Eigenschaften auch in dieser Arbeit genutzt werden sollen.

Um das Spacer-Fragment mit den jeweiligen Farbstoffeinheiten kreuzkuppeln zu können wurde das entsprechende 4,9-Diethinyldiamantan (**70**) bereit gestellt (siehe Abbildung 42).

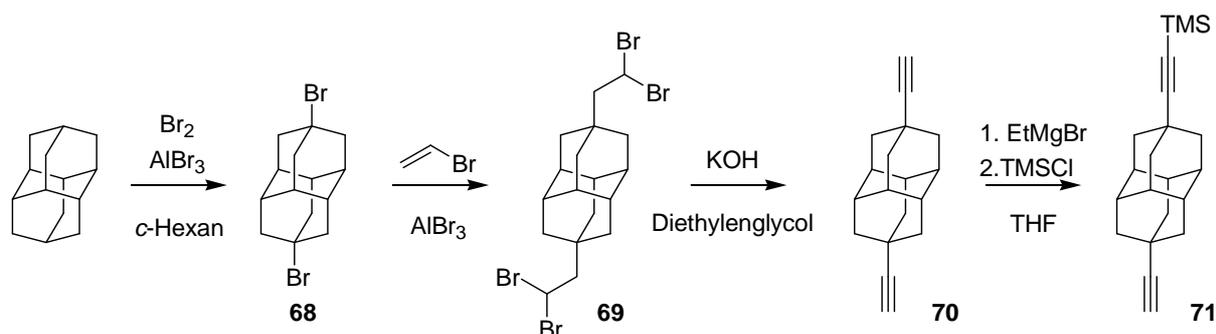


Abbildung 42: Syntheseweg zum monosilylierten 4,9-Diethinyldiamantan (**71**).

Hierfür ging man von Diamantan^x aus welches nach einer Patentvorschrift^[69] selektiv zum 4,9-Dibromdiamantan (**68**) umgesetzt werden konnte. Da eine bekannte Synthese der verschiedenen Alkinderivate des Diamantans^[70] nicht reproduzierbar war, wurden die Reaktionsbedingungen für die beiden nachfolgenden Reaktionsschritte gemäß der Vorschrift zur Synthese von 1-Ethynyladamantan (**35**) gemäß *Stetter et al.*^[47] abgeändert. Man setzte 4,9-Dibromdiamantan (**68**) mit Hilfe der Lewis-Säure Aluminium(III)bromid in Vinylbromid um. Das Tetrabromid **69** wurde durch vierfache Eliminierung von Bromwasserstoff zum gewünschten 4,9-Diethinyldiamantan (**70**) umgesetzt. Insbesondere die Verwendung von Diethylenglycol anstatt von DMSO als Lösungsmittel für die Elimination führte zum Erfolg dieser Synthese. Im letzten Schritt monosilylierte man **70** zum gewünschten Synthesebaustein **71**.

Von 4,9-Diethinyldiamantan (**70**) konnten Kristalle aus Dichlormethan und *n*-Hexan gezogen werden. Die Kristallstruktur zeigt den Polycyclus und das apicale Substitutionsmuster (siehe Abbildung 43).

^x Ich bedanke mich bei Dr. Shenggao Liu von Chevron Corporation für eine großzügige Spende an Diamantan.

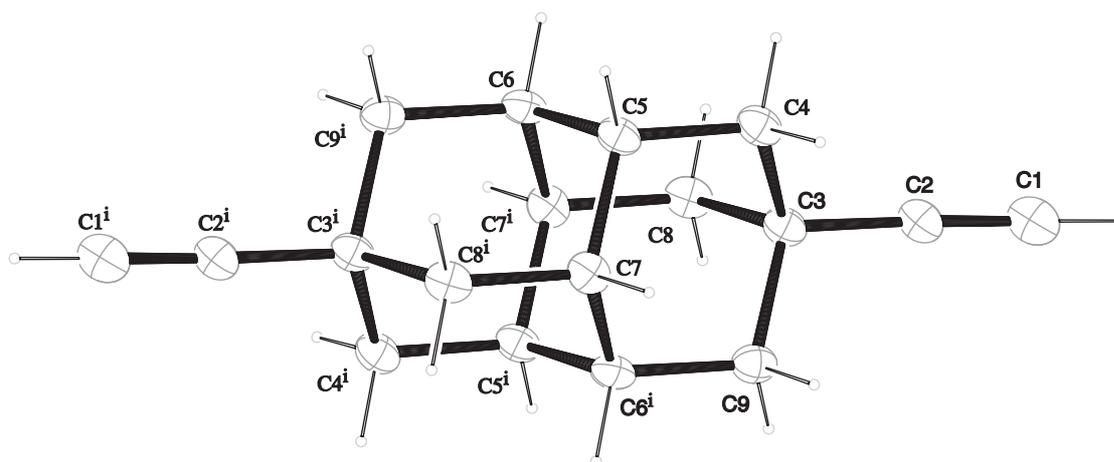


Abbildung 43: Einkristallstrukturanalyse von 4,9-Diethinyldiamantan (**70**).

Nun konnte der Iodpyridinfarbstoff **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit dem monosilylierten 4,9-Diethinyldiamantan (**71**) unter Verwendung des Katalysatorsystems Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI analog zur Synthese der Farbstoffe **13**, **21**, **49** und **65** umgesetzt werden. Das Produkt der Kreuzkupplung **72** konnte mit einer Ausbeute von 65 % isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften des Farbstoffs **72** entsprechen denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Mittels Tetrabutylammoniumfluorid in THF konnte die TMS-Schutzgruppe von **72** entfernt werden. Der resultierende Farbstoff mit terminalem Alkin **73** konnte mit einer Ausbeute von 98 % elementaranalysenrein erhalten werden. Durch eine zweite palladiumkatalysierte *Sonogashira-Reaktion* von **73** mit dem Iodpyridinfarbstoff **10** generierte man den diamantanverbrückten Benzoperylen-Perylen-Bichromophor **74** (siehe Abbildung 44). Die Synthese wurde unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei Darstellung von **14**, **23** und **51** durchgeführt. Man erhielt **74** in einer Ausbeute von 38 % elementaranalysenrein.

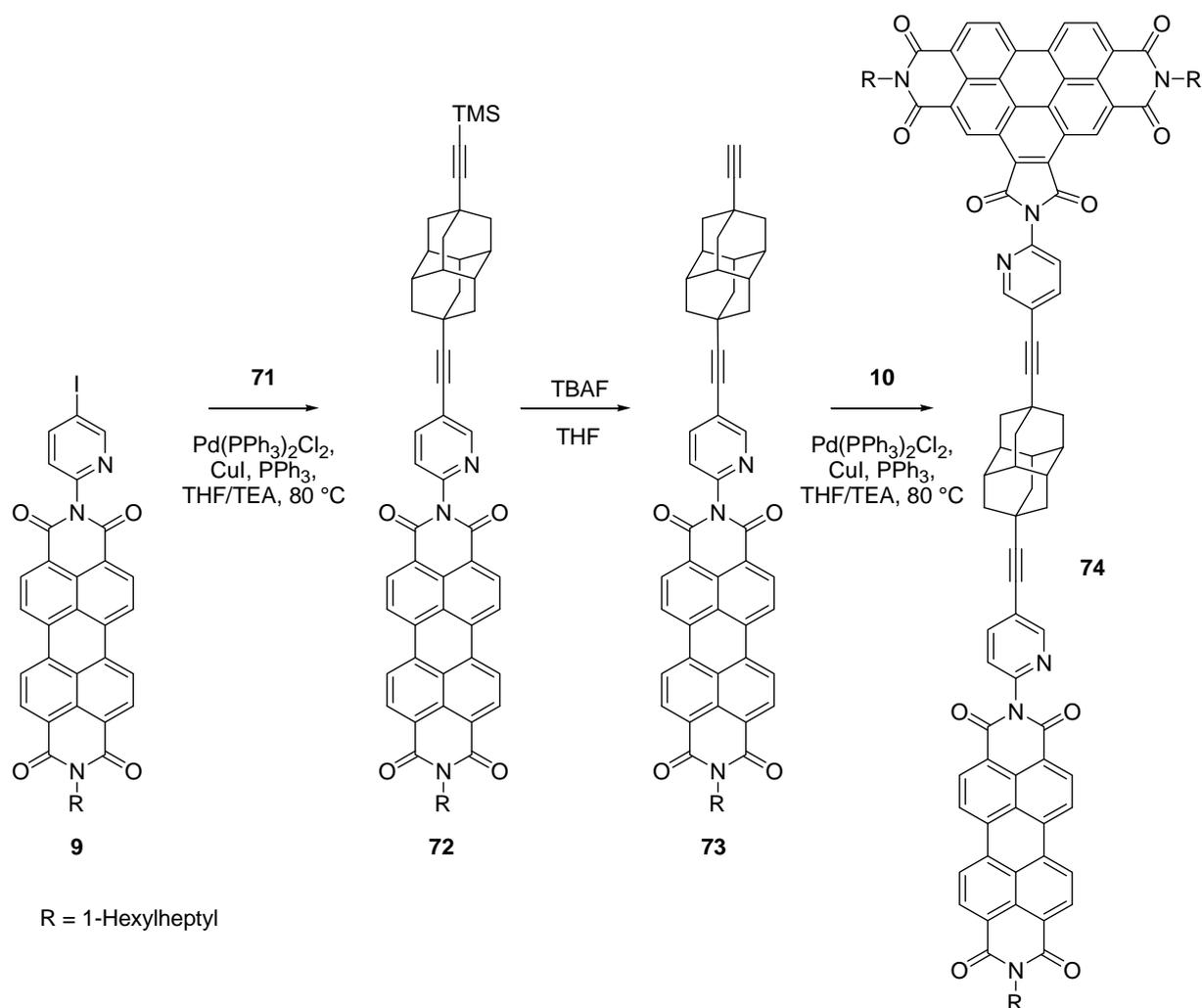


Abbildung 44: Syntheseweg zum Farbstoff **74**.

Das in Abbildung 45 dargestellte Absorptionsspektrum von **74** entspricht der Summe der Absorptionsspektren der einzelnen Referenzfarbstoffe **36** und **38**. Am Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) ist zu erkennen, dass trotz der fast orthogonalen Orientierung der beiden Farbstoffeinheiten zueinander und der eingebauten Diamantan-Brücke, ein sehr effizienter *Förster*-Resonanzenergietransfer stattfindet. Für die Anregung des kürzerwellig absorbierenden Energiedonors bei $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$ findet man eine Fluoreszenzquantenausbeute des Energieakzeptors von 95 %. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{\text{max}} \sim 475 \text{ nm}$ ist kaum zu erkennen. Die Fluoreszenzeigenschaften der Perylen-Einheit ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) werden von der veränderten chemischen Umgebung nicht beeinflusst, so dass bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % ermittelt werden konnte.

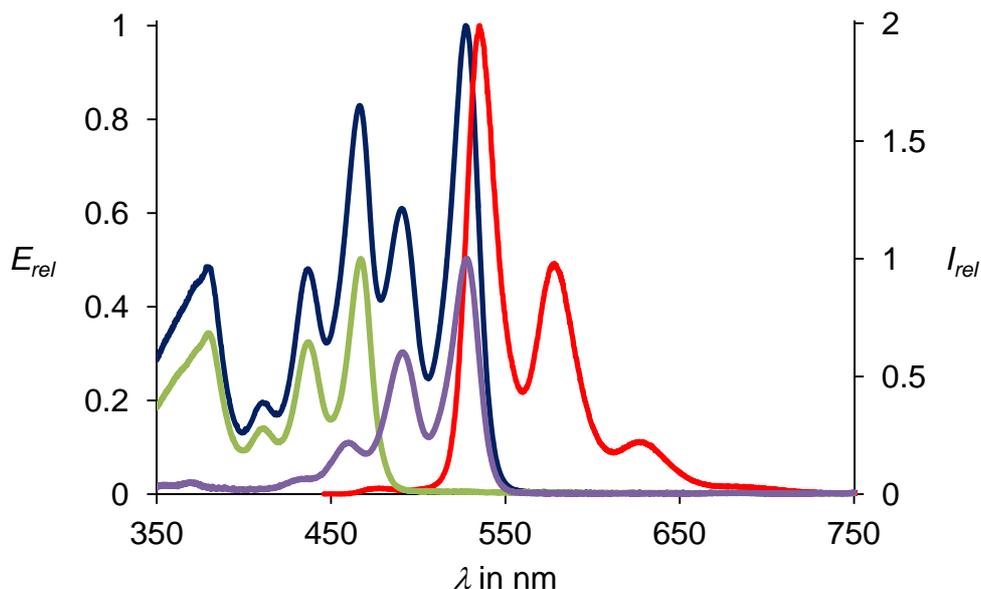


Abbildung 45: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von **74** im Vergleich mit den Absorptionsspektren von **38** (grün) und **36** (lila) in Chloroform, Referenzen sind zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht.

Zusätzlich wurden während den spektroskopischen Messungen durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Farbstofflösung die Pyridin-Einheiten protoniert. Das nun noch elektronenärmere System zeigte keine signifikanten Änderungen.

Neben den apicalen Positionen 4 und 9 des Diamantans kann man auch selektiv die axialen Positionen 1 und 6 derivatisieren. Dies entspricht der fixierten axialen Struktur eines 1,6-substituierten Cyclohexanrings mit äquatorial stehenden Resten. Diese interessante starre Konformation soll nun als Brücke in Form des Synthesebausteins 1,6-Diethinyldiamantan (**77**) zwischen zwei chromophore Einheiten eingefügt werden.

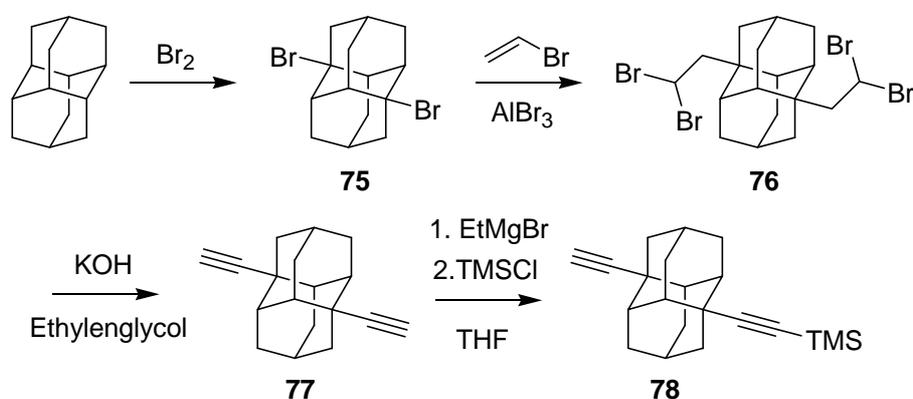


Abbildung 46: Syntheseweg zum monosilylierten 1,6-Diethinyldiamantan (**78**).

Die Bromierung von Diamantan in Substanz gemäß einer Vorschrift von *Davis et al.*^[71] ergab selektiv 1,6-Dibromdiamantan (**75**). Im darauffolgenden wurde **75** mit Hilfe der Lewis-Säure Aluminium(III)bromid mit Vinylbromid zu **76** umgesetzt. Analog zur Darstellung von 4,9-Diethinyldiamantan (**70**) wurde von der literaturbekannten Vorschrift^[70] abgesehen und nach *Stetter et al.*^[47] verfahren. Hierfür setzte man das Tetrabromid **76** in Ethylenglykol unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu 1,6-Diethinyldiamantan (**77**) um. Im letzten Schritt monosilylierte man **77** zum gewünschten Synthesebaustein **78** (siehe Abbildung 46).

Dank der starken Kristallinität von 1,6-Diethinyldiamantan (**77**) konnten Kristalle aus Dichlormethan und *n*-Hexan gezogen werden. Die Kristallstruktur zeigt den Polycyclus und das mediale Substitutionsmuster (siehe Abbildung 47).

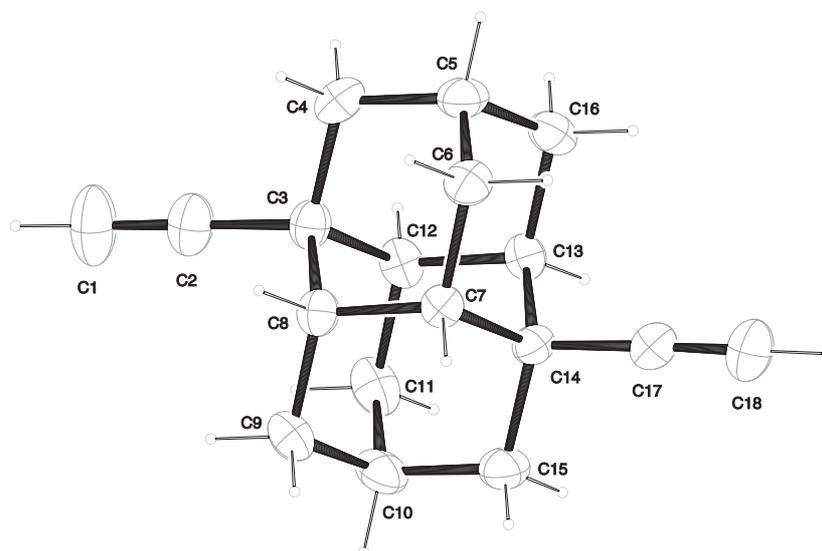


Abbildung 47: Einkristallstrukturanalyse von 1,6-Diethinyldiamantan (**77**).

Die Umsetzung des Iodpyridinfarbstoffs **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit dem monosilylierten 1,6-Diethinyldiamantan (**78**) unter Verwendung des Katalysatorsystems Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI erfolgte analog zu den bisherigen Kreuzkupplungen von Farbstoffen und Spacer-Einheiten (siehe Abbildung 48). Der dabei gewonnene Farbstoff **79** konnte mit einer Ausbeute von 57 % elementaranalysenrein isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **79** entsprechen denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Die anschließende Entfernung der TMS-Schutzgruppe erfolgte nach halbminütiger Reaktion von **79** mit Bu₄NF in THF. Der resultierende Farbstoff mit terminalem Alkin **80** konnte mit einer Ausbeute von 85 % elementaranalysenrein erhalten werden. In einer zweiten palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* brachte man Farbstoff **80** mit dem

Benzoperylentrisimid **10** zur Reaktion. Hierbei verwendete man die bisher bewährten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Heterobichromophoren. Man erhielt den diamantanverbrückten Benzoperylen-Perylen-Farbstoff **81** in einer Ausbeute von 46 % elementaranalysenrein.

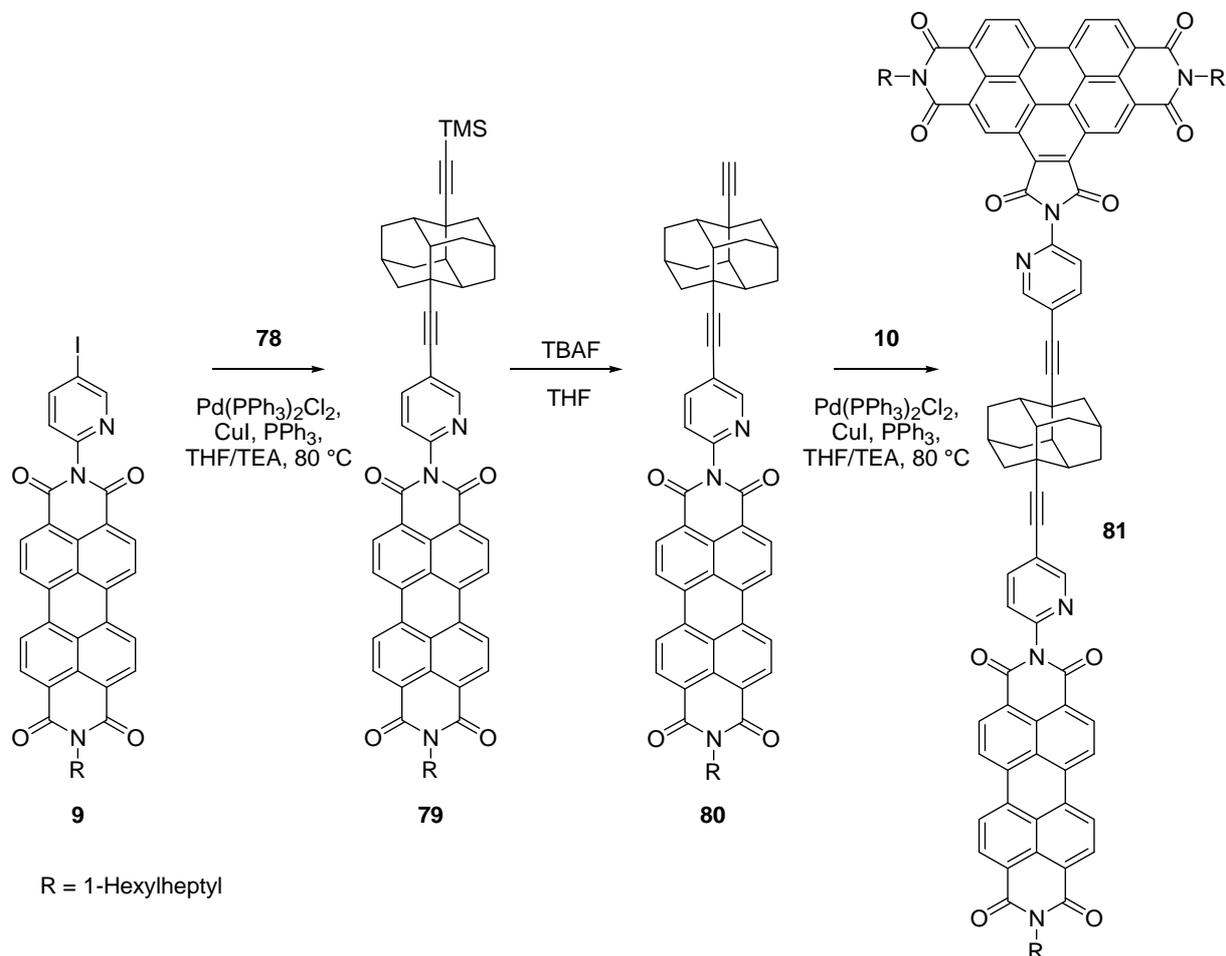


Abbildung 48: Syntheseweg zum Farbstoff **81**.

Das in Abbildung 49 dargestellte Absorptionsspektrum von **81** zeigt deutlich, dass das Molekül einen Benzoperylen- und einen Perylenteil enthält. Am Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) ist zu erkennen, dass trotz der fast orthogonalen Orientierung der beiden Farbstoffeinheiten zueinander und der eingebauten Diamantan-Brücke, ein sehr effizienter Förster-Resonanzenergietransfer stattfindet. Für die Anregung des kürzerwellig absorbierenden Energiedonors bei $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$ findet man eine Fluoreszenzquantenausbeute des Energieakzeptors von 98 %. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{\text{max}} \sim 475 \text{ nm}$ ist kaum zu erkennen. Die Fluoreszenzeigenschaften der Perylen-Einheit ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) werden von der veränderten chemischen Umgebung nicht beeinflusst, so dass

bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % ermittelt werden konnte.

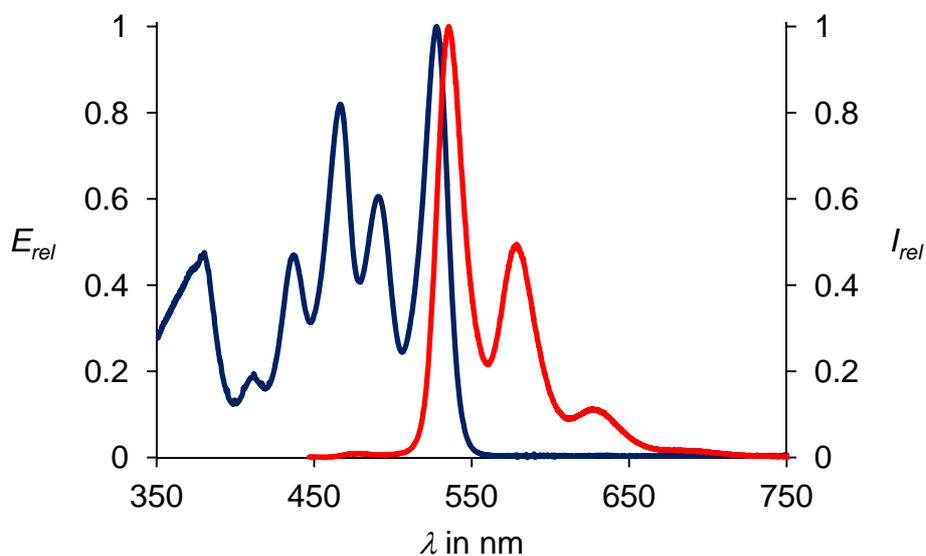


Abbildung 49: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) von **81** in Chloroform.

Zusätzlich wurden während den spektroskopischen Messungen durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Farbstofflösung die Pyridin-Einheiten protoniert. Das nun noch elektronenärmere System zeigte keine signifikanten Änderungen.

3.1.4 Darstellung von neuartigen Perylenfarbstoffen mit *N-tert*-Alkylresten^[72] und deren Eignung als Modellfarbstoffe für FRET

Im vorherigen Kapitel wurden die Brückenmoleküle jeweils über Acetylen-Einheiten mit Pyridinen kreuzgekuppelt. Der Spacer bestand aus zwei Pyridin- und Acetylen-Einheiten sowie einem variablen Baustein in der Mitte. Alternativ wurde ein Diamin direkt in die Anhydridfunktionen der Farbstoffe einkondensiert (siehe Abbildung 12). Dies ist bisher aber nur mit Aminen an primären oder sekundären Kohlenstoffatomen möglich. Um einen Einfluss der Pyridin- und Acetylen-Einheiten auf die Effizienz des *Förster*-Resonanzenergietransfers auszuschließen, sollten nun in diesem Kapitel Synthesen für Einzel- und Multichromophore, die über die Stickstoffatome der Imidgruppen mit mindestens einen *tert*-Alkylrest verbunden sind, entwickelt werden.

Perylenfarbstoffe mit *tert*-Alkylresten an den Stickstoffatomen sind nur wenig untersucht. Dies mag daran liegen, dass bei *tert*-Alkylaminen Standard-Synthesemethoden für **3**, wie z. B. die Kondensation von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid (**2**) in Chinolin oder Imidazol-Schmelze versagen. Eine Kondensation gelingt zwar unter Zusatz von DCC^{xi},^[73] dann allerdings unter Bildung von Nebenprodukten, die mit entsprechend hohem Aufwand abgetrennt werden müssen. Außerdem ist eine Kondensation des Anhydrids mit *tert*-Alkylaminen in Dimethylformamid bei hohen Temperaturen beschrieben worden,^[74] die aber nicht nachvollzogen werden konnte.

Die spektroskopischen Eigenschaften von Perylenfarbstoffen **3** mit primären und sekundären aliphatischen *N,N'*-Substituenten werden kaum von diesen beeinflusst und sind praktisch deckungsgleich; dies gilt dementsprechend auch für die Farbstoffe mit den stark löslichkeitssteigernden *sec*-Alkyl-Schwabenschwanzresten, z. B. R = 1-Hexylheptyl in **4**, die mit praktisch deckungsgleichen UV/Vis-Spektren bei diversen Applikationen beliebig austauschbar sind. Die spektroskopischen Eigenschaften von Farbstoffen mit *tert*-Alkylresten an den Stickstoffatomen sind demgegenüber nur wenig untersucht. In keiner der zwei bisherigen Arbeiten über Perylenbisimide mit *tert*-Alkylresten wird auf die spektroskopischen Eigenschaften eingegangen. Dies mag neben der schwierigen präparativen Zugänglichkeit, teilweise auch an der Schwerlöslichkeit der Substanzen, liegen, die eine spektroskopische Untersuchung erschweren.

^{xi} Abkürzung für *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid.

Um leichtlösliche Substanz zu erhalten wurde als Ausgangsmaterial für die Synthesen S-13-MIMA (**5**) eingesetzt, das an der Imideinheit mit dem Löslichkeitssteigernden 1-Hexylheptyl-Rest substituiert ist. Dieses wurde dann mit *tert*-Alkylaminen umgesetzt. Erstaunlich glatt verlief eine solche Reaktion, wenn als Reaktionsmedium reines *tert*-Alkylamin als Schmelze eingesetzt wurde. Bisher wurden nur Umsetzungen von S-13-MIMA (**5**) mit Aminosiloxanen in Substanz berichtet.^[75] Bei *tert*-Alkylaminen mit niedrigen Siedepunkten wurden kleinere Mengen an Imidazol zugesetzt um höhere Reaktionstemperaturen zu erreichen; in typischen Ansätzen dieser Art wurden z. B. molare Mengen **5**, *tert*-Alkylamin und Imidazol wie 1:10:10 eingesetzt (siehe Abbildung 50).

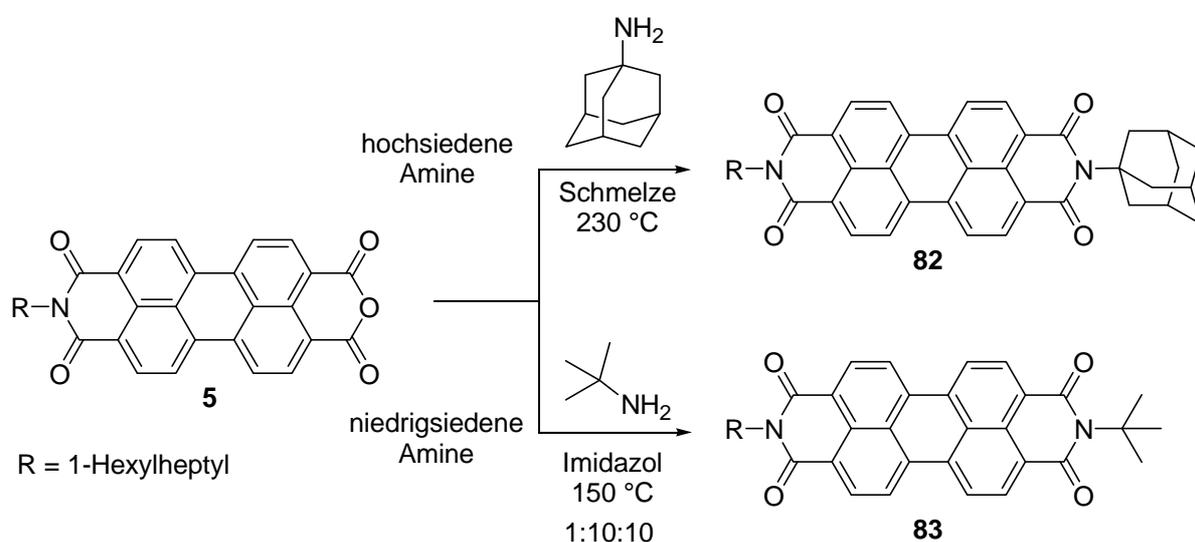


Abbildung 50: Neu entwickelte Synthesemethoden für Perylenfarbstoffe mit *N-tert*-Alkylresten.

So gelang die Synthese des Farbstoffs **82** in einer auf 230 °C gebrachte 1-Aminoadamantanschmelze mit einer Ausbeute von 54 %. Das entsprechende *N-tert*-Butyl-Perylenbisimid **83** konnte immerhin noch mit einer Ausbeute von 15 % dargestellt werden. Dazu wurde im molaren Verhältnis S-13-MIMA (**5**), *tert*-Butylamin (Sdp. 45 °C) und Imidazol im Verhältnis 1:10:10 eingesetzt. Beide Farbstoffe ließen sich ohne weitere Probleme säulenchromatographisch von Nebenprodukten befreien und elementaranalysenrein isolieren. Setzte man S-13-MIMA (**5**) in Substanz in refluxierendem *tert*-Butylamin um, so konnte man keine Produktbildung beobachten. Stattdessen konnten ausschließlich eine Reihe von Nebenprodukten, u. a. diverse *N-tert*-Alkyl-Carbonsäureamide (siehe Abbildung 51), massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Beim Versuch Nebenprodukte durch

Säulenchromatographie zu isolieren, blieben diese auf der stationären Phase haften. Durch ein Gemisch von Chloroform/Essigsäure ließen sich zwar die Banden eluieren, es konnte jedoch nur S-13-MIMA (**5**) isoliert werden. Es ist davon auszugehen, dass hauptsächlich *N-tert*-Alkyl-Carbonsäureamide entstehen, welche unter sauren Bedingungen wieder zu **5** hydrolysieren.

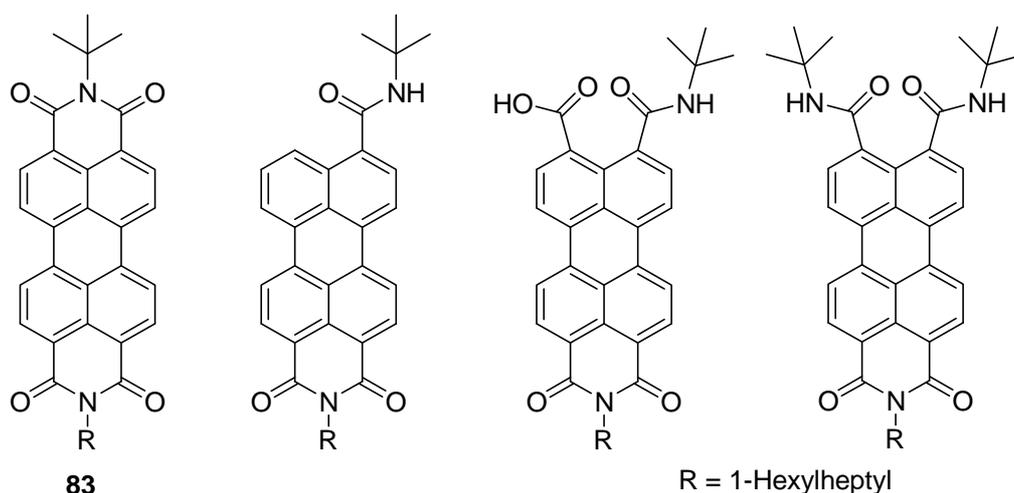


Abbildung 51: Nebenprodukte bei der Reaktion zu *N-tert*-Alkyl-Imiden.

Es wurde nun untersucht, in wie weit die neu gefundene Reaktion sterisch belastbar ist. Deshalb wurde die *tert*-Butylgruppe von **83** an den drei Methylgruppen sukzessive erweitert. Die dafür entsprechenden höheren *tert*-Alkylamine – *tert*-Pentylamin, Cumylamin und Tritylamin sind käuflich erwerbbar – konnten nach einer Literaturvorschrift von *Jirgensons et al.*^[76] gewonnen werden (siehe Abbildung 52). Hierfür setzte man tertiäre Alkohole in einer *Ritter-Reaktion* im stark sauren Milieu mit Chloracetonitril zu den Chloracetamiden **84**, **85**, **86** und **87** um. Anschließend wurde die Acetamidgruppe mit Hilfe von Thioharnstoff gespalten. Nach basischer Aufarbeitung erhielt man die *tert*-Alkylamine **88**, **89**, **90** und **91** (siehe Tabelle 2).

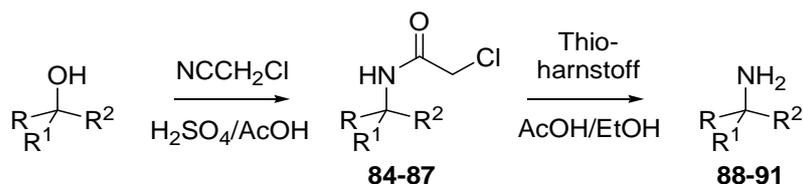
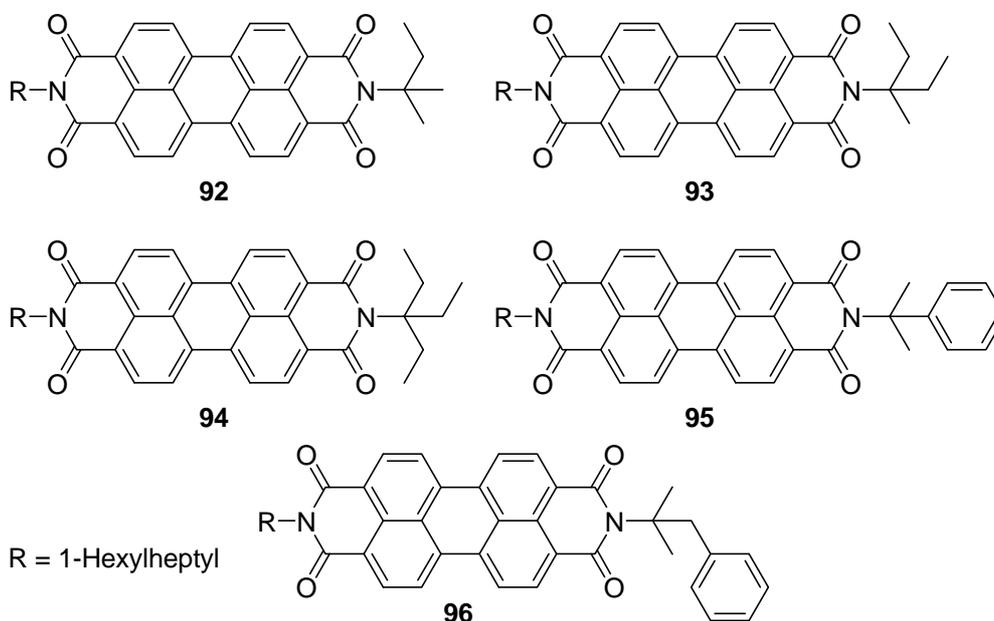


Abbildung 52: Syntheseweg zu den entsprechenden *tert*-Alkylaminen.

Tabelle 2: Synthetisierte *tert*-Alkylamine.

Verbindung	R =	R ¹ =	R ² =
88	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
89	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
90	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
91	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Ph

Die Ausbeuten an Reinsubstanz sinken bei der Umsetzung von S-13-MIMA (**5**) mit *tert*-Pentylamin, 1-Ethyl-1-methylpropylamin (**88**) und 1,1-Diethylpropylamin (**89**) von 9 % und 5 % auf 2 %. Reaktionen der an α - oder β -Positionen phenylsubstituierten *tert*-Alkylarylaminen Cumylamin oder Phentermin (**91**) in Substanz mit S-13-MIMA (**5**) ergaben Ausbeuten von 36 % und 7 %. Das *N-tert*-Alkylamin mit dem größten sterischen Anspruch **90**, sowie Tritylamin reagierten mit S-13-MIMA (**5**) nur zu den Nebenprodukten (siehe Abbildung 51). Die entsprechenden Produkte konnten nicht nachgewiesen werden. Die anderen gewonnen Farbstoffe **92**, **93**, **94**, **95** und **96** ließen sich analysenrein isolieren (siehe Abbildung 53).

**Abbildung 53:** Neue Perylenbisimide mit *N-tert*-Alkyl- bzw. *N-tert*-Alkylarylresten.

Demgegenüber ist die Ausbeute des Adamantan-Derivats **82** mit 54 % verhältnismäßig hoch. Hierfür kann teilweise der hohe Siedepunkt von 1-Amioadamantan verantwortlich gemacht

werden, der verhältnismäßig hohe Reaktionstemperaturen erlaubt und auch einen Zusatz von Imidazol entbehrlich macht, der letztendlich auf das Amin auch verdünnend und damit nachteilig wirkt.

Als Maßstab für die sterische Hinderung kann auch die chemische Verschiebung des *tert*-Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum herangezogen werden. Für den 1-Hexylheptyl-Schwalbenschwanzrest liegt dieser Wert bei circa 54.7 ppm. In der nachfolgenden Tabelle 3 kann der Anstieg der sterischen Hinderung anhand der Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum nachvollzogen werden.

Tabelle 3: Chemische Verschiebung der tertiären Kohlenstoffatome.

Verbindung	Rest	chemische Verschiebung δ [ppm]
4	1-Hexylheptyl-	54.7
82	Adamantyl-	65.0
83	-C(CH ₃) ₃	61.7
92	-(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	65.1
93	-CH ₃ (CH ₂ CH ₃) ₂	68.9
94	-(CH ₂ CH ₃) ₃	73.6
95	-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	65.4
96	-(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	65.0

Die Umsetzung der *tert*-Alkylamine ist nicht auf S-13-MIMA (**5**) beschränkt, wie die erfolgreiche Reaktion mit Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid belegt. Diese Reaktionen zeigen auch, dass löslichkeitssteigernde *sec*-Alkylreste (Schwalbenschwanzreste), wie z. B. der 1-Hexylheptylrest, für die Umsetzung nicht zwingend erforderlich sind. Desweiteren kann die Reaktion auch am Fünfringanhydrid des S-13-Benzoperylen (**6**) durchgeführt werden (siehe Abbildung 54). Eine Umsetzung von *N-tert*-Alkylamine mit Perylen-3,4,9,10-bisanhydrid (**2**) war ohne Erfolg.

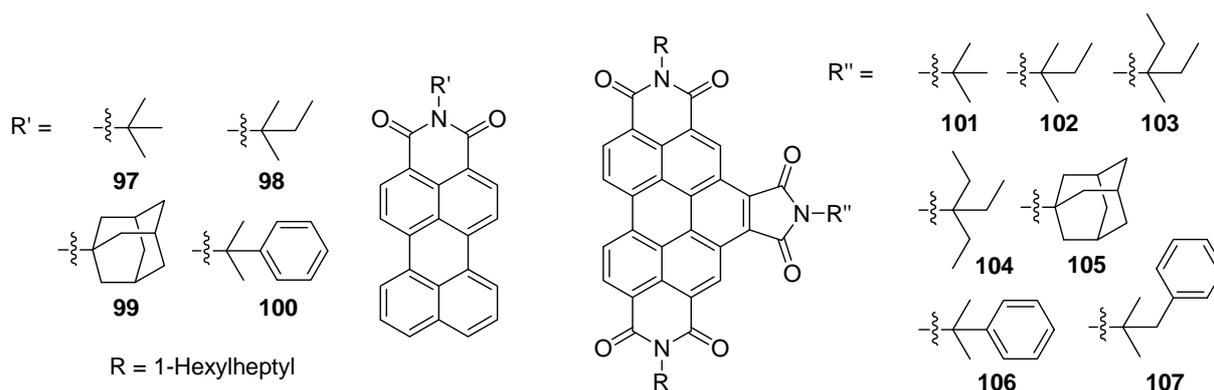


Abbildung 54: *N-tert*-Alkyl-Perylen-3,4-dicarbonsäureimide und Benzoperylentrisimide.

Es konnten die *N-tert*-Alkyl-Perylen-3,4-dicarboximide **97**, **98**, **99** und **100** in Ausbeuten zwischen 4 und 14 % gewonnen werden. Generell ist die schlechtere Löslichkeit des Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid eher hinderlich. S-13-Benzoperylen (**6**) hingegen besitzt gleich zwei löslichkeitssteigernde Schwabenschwanzreste. Dies erkennt man auch an den besseren Ausbeuten der dargestellten *N-tert*-Alkyl-Benzoperylentrisimid-Derivate **101**, **102**, **103**, **104**, **105**, **106** und **107**, welche von 5 % bis zu 75 % an Reinprodukt reicht.

Überraschenderweise sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von den *N-tert*-Alkyl-Perylenbisimiden **82**, **83**, **92**, **93**, **94**, **95** und **96** alle um circa 4 nm hypsochrom gegenüber denen anderer aliphatischer Derivate von **3** verschoben (siehe Abbildung 55). Dies gilt sowohl für die Absorption als auch für die Fluoreszenz mit nahe bei 100 % Quantenausbeute. Zum Vergleich sind die Spektren von **108** (**3** mit R = 1-Hexyl), also mit jeweils einem linearen, primären Alkylrest, ebenfalls dargestellt, diese sind mit denen von S-13 (**4**) praktisch deckungsgleich; damit wird zusätzlich die Sonderstellung der Farbstoffe mit *tert*-Alkylresten belegt. Diese Verschiebung der Spektren durch *tert*-Alkylreste ohne Eingriff in den Perylenkern ist interessant, weil damit eine Feinanpassung des Absorptionsverhaltens möglich wird.

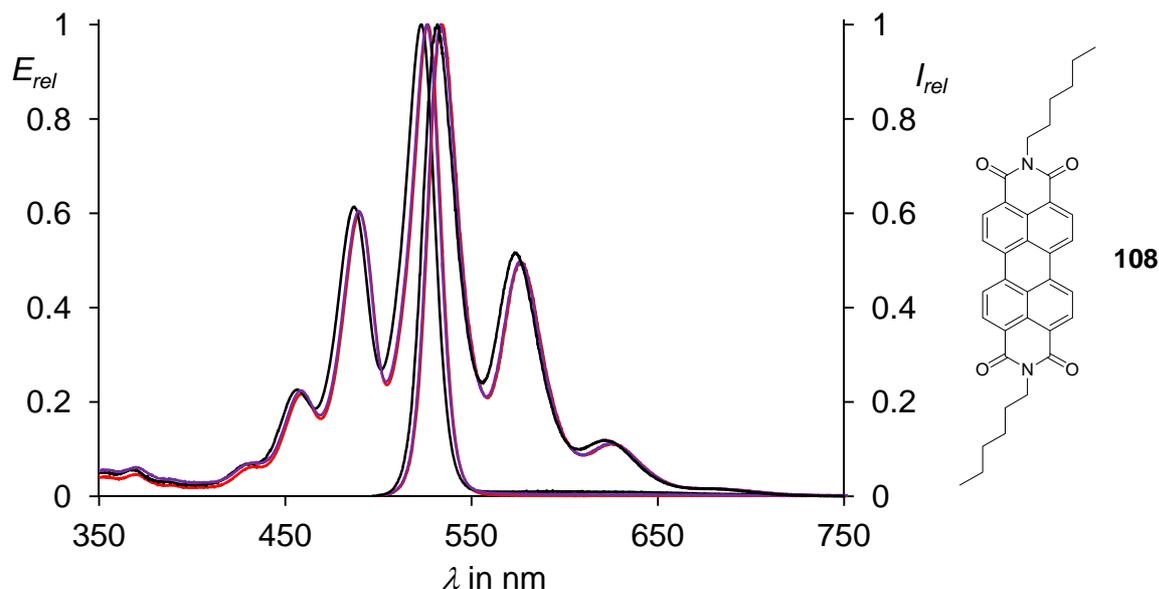


Abbildung 55: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **83** (schwarz), S-13 (**4**) (rot) und **108** (lila).

Um zu klären, was die Ursache für die spektrale Veränderung durch *tert*-Alkylreste ist, sind Farbstoffe mit primären, sekundären und tertiären Alkylresten quantenchemisch berechnet worden. Vereinfachend wurde dabei jeweils der 1-Hexylrest durch einen Ethylrest als Prototyp für primäre Alkylreste und der 1-Hexylheptylrest durch den Isopropylrest als Prototyp für sekundäre Reste ersetzt (siehe Abbildung 56).

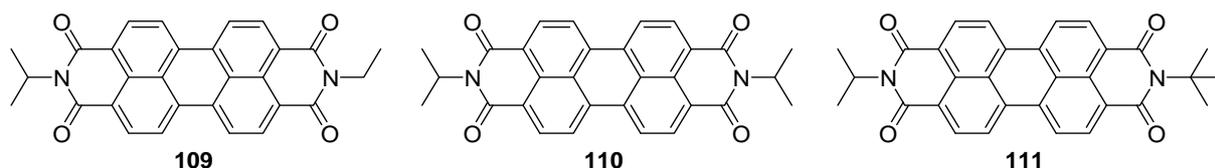


Abbildung 56: Vereinfachte Derivate **109**, **110** und **111** für quantenchemische Rechnungen.

Man findet als Ergebnis einer quantenchemischen Berechnung (DFT, B3LYP) die erwarteten Geometrien von **109** und **110**, bei denen die Stickstoffatome und die benachbarten Alkyl-C-Atome jeweils auf einer Linie liegen (Diederwinkel $C3_{aryl}-C_{C=O}-N-C_{C-N} = 0^\circ$), also planare Strukturen der Carbonsäureimid-Einheiten ergeben. Das ganze Aromaten-System ist im Wesentlichen planar. Bei **109** und **110** weisen die verbleibenden Wasserstoffatome an diesen C-Atomen in Richtung der Carbonylgruppen, so dass eine Symmetrieebene durch das Aromatengerüst gelegt werden kann. Hiervon unterscheidet sich die Geometrie von **111**

erheblich und entspricht zunächst in keiner Weise den Erwartungen. Die C-N-Bindung zur *tert*-Butylgruppe liegt nicht auf der genannten Linie, sondern ist um 21° abgelenkt (Diederwinkel $C_{3\text{aryl}}-C_{C=O}-N-C_{C-N}$) (siehe Abbildung 57). Da die Carbonyl-Sauerstoffatome in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene gelenkt sind, kann man den sterischen Effekt zwischen zwei Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe und diesen Sauerstoffatomen zumindest teilweise für die Geometrieänderungen verantwortlich machen – hier können auch Kohäsionseffekte unterstützend wirken, da eine stärkere Auslenkung der Methylgruppen als der Sauerstoffatome gefunden wird.^[77] Die dritte Methylgruppe der *tert*-Butylgruppe ist symmetrisch zwischen den beiden Carbonylgruppen platziert. Die hypsochrome Verschiebung der UV/Vis-Spektren lässt sich als sterische Mesomeriehemmung auf die Auslenkung aus der Ebene zurückführen; dies wird auch von den DFT-Rechnungen wiedergegeben, bei denen der HOMO-LUMO-Abstand als Maß verwendet wird, da die längstwelligsten Absorptionsbanden sehr weitgehend auf diese Orbitale konzentriert sind; man berechnet bei **111** im Vergleich zu **109** und **110** einen erhöhten HOMO-LUMO-Abstand, der einer hypsochromen Verschiebung der Absorption von gut 2 nm entspricht.

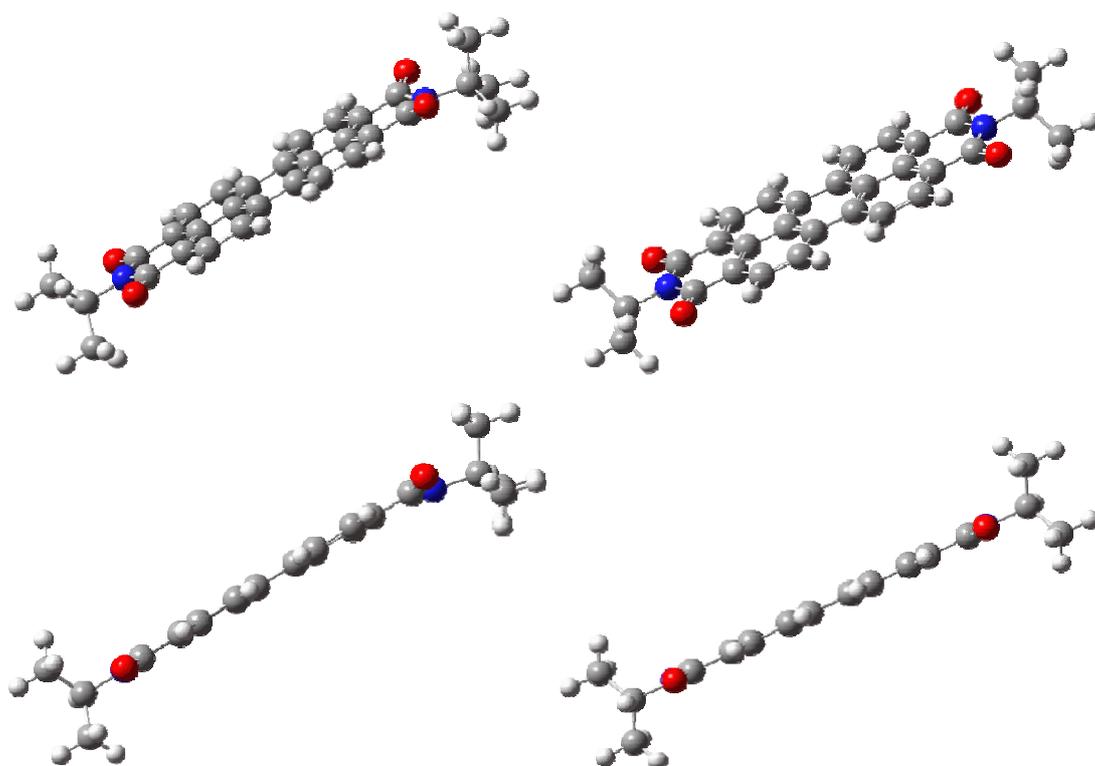


Abbildung 57: Berechnete Strukturen (DFT, B3LYP) für **111** (links) und **110** (rechts).

Ein völlig analoges Verhalten wird bei den stark fluoreszierenden *N-tert*-Perylendicarbonsäureimiden **97**, **98**, **99** und **100** beobachtet. Die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von **97** sind in Abbildung 58 dargestellt und werden mit denen eines *N-sec*-Alkyl-Derivats verglichen. Man findet eine Doppelmaximumkurve für die Absorption und ein strukturiertes Spektrum für die Fluoreszenz der Perylendicarbonsäureimide, die 4 nm hypsochrom bei *N-tert*-Alkylresten verschoben werden. Es handelt sich offenbar um eine starre Struktur, da der Stokes-Shift in beiden Fällen nahezu unverändert ist. Für die hypsochrome Farbverschiebung kann eine zu den Perylenbisimiden analoge Abwinkelung der *tert*-Butylgruppe verantwortlich gemacht werden.

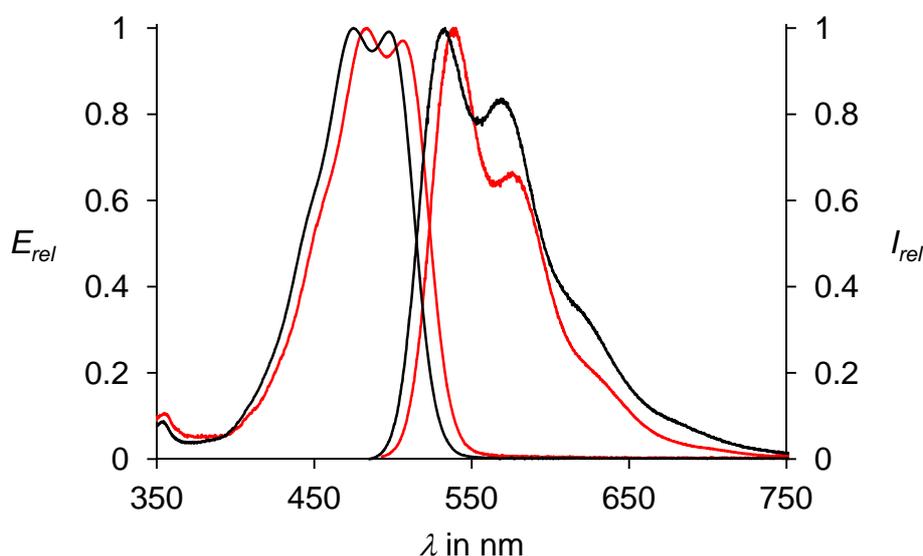


Abbildung 58: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **97** (schwarz) und *N-sec*-Alkyl-Derivat (rot).

DFT-Rechnungen (B3LYP) ergeben eine Abwinkelung der Gruppe um 13° (Diederwinkel $C3_{aryl}-C=O-NC-N$), verglichen mit 0° für das *N-iso*-Propyl-Derivat; siehe Abbildung 59. Die hypsochrome Farbverschiebung wird ebenfalls als veränderter HOMO-LUMO-Abstand richtig wiedergegeben.

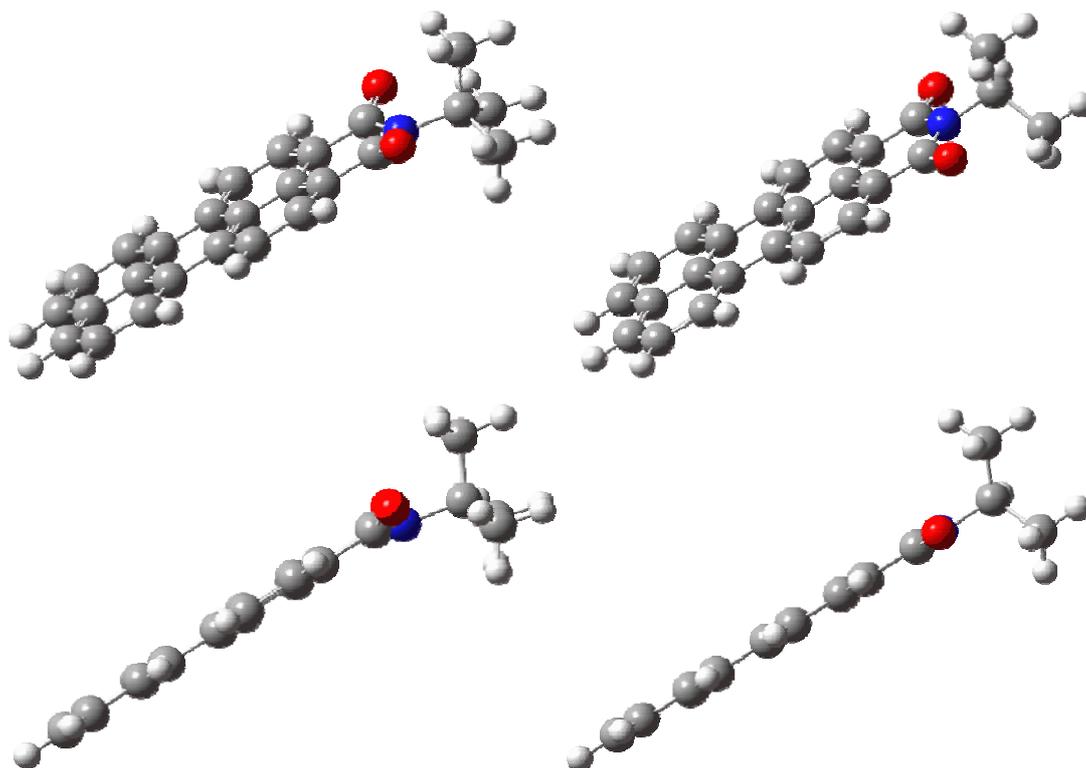


Abbildung 59: Berechnete Strukturen (DFT, B3LYP) für **97** (links) und *N*-Isopropylperylen-3,4-dicarbonsäureimid (rechts).

Es gelang eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **97**, die einen Diederwinkel von 19.7° ergab und damit die quantenchemischen Rechnungen stützt; siehe Abbildung 60. Im Vergleich dazu ist die bekannte Struktur des *N*-Cyclooctylderivats^[78] abgebildet, für das nur eine Abwinkelung von 4° gefunden wurde. Bei den Kristallstrukturen kommen allerdings noch die Kristallkräfte zum Tragen, die die Resultate in kleinerem Umfang beeinflussen können. Insgesamt entsteht ein einheitliches Bild zur Steuerung der UV/Vis-Spektren durch *tert*-Alkylreste.

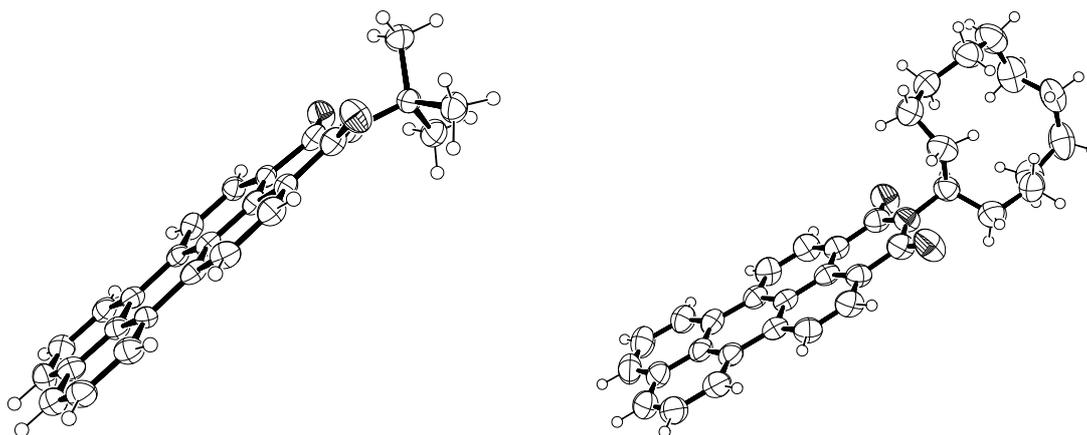


Abbildung 60: Einkristallstrukturanalyse von **97** (links) und der bereits bekannten Kristallstruktur von *N*-Cyclooctylperylen-3,4-dicarbonsäureimid (rechts).

Die neuen *N-tert*-Alkyl-Benzoperylen-trisimide zeigten keine spektroskopischen Besonderheiten. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da der Einfluss des Fünfringimids in der sogenannten *bay*-Region des Benzoperylens auf die Größe des Abstands zwischen HOMO und LUMO zu gering ist.

Mit diesen neuen Ergebnissen über die Synthese von *N-tert*-Alkyl-Perylenimid-Derivaten und deren nichtkovalente Wechselwirkungen wurden nun die entsprechenden *tert*-Alkyl-Diamine synthetisiert um die entsprechenden Bichromophore darstellen zu können und spektroskopisch bezüglich des Förster-Resonanzenergietransfers zu untersuchen. Trotz nicht mehr ganz orthogonaler Ausrichtung der beiden Chromophore zueinander wäre eine Löschung des Energietransfers zu erwarten. Der gewünschte Synthesebaustein 1,4-Diaminobicyclo[2.2.2]octan (**114**) wurde gemäß einer Literaturvorschrift von *Kauer et al.*^[79] bereitgestellt (siehe Abbildung 61).

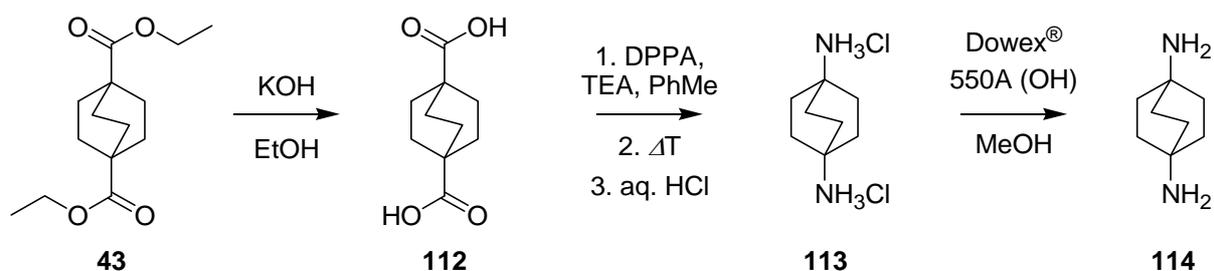


Abbildung 61: Syntheseweg von 1,4-Bicyclo[2.2.2]octandiamin (**114**).

Der Diester **43** wurde in ethanolischer Kaliumhydroxidlösung zu Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure (**112**) verseift. Anschließend wurde **112** mit Diphenylphosphorylazid (DPPA) zur Reaktion gebracht. Durch Abspaltung von Stickstoff und einer *Curtius-Umlagerung*^[80] generierte man *in situ* ein Diisocyanat, welches unter sauren Bedingungen zu 1,4-Diaminobicyclo[2.2.2]octan-Dihydrochlorid (**113**) hydrolysiert wurde. Unter Verwendung des Harzes Dowex[®] 550A (OH) konnte **113** schonend zum freien Diamin **114** umgesetzt werden. Der gewonnene Synthesebaustein **114** konnte in einer doppelten Kondensationsreaktion mit S-13-MIMA (**5**) und S-13-Benzoperylen (**6**) zu **115** umgesetzt werden (siehe Abbildung 62). Man änderte hierzu die erprobten Synthesebedingungen für Kondensationen von *tert*-Alkylaminen in Anhydridfunktionen (siehe Abbildung 50) leicht ab, da bei einem zehnfachen Überschuss des Diamins **114** keine Bildung von Bichromophoren zu erwarten gewesen wäre. Stattdessen setzte man **114** nur im leichten Überschuss ein, so dass nach einer ersten Kondensationsreaktion mit **5** oder **6** noch genügend **5** bzw. **6** vorhanden ist, um ein zweites Mal reagieren zu können. Dabei wurde immer nur gerade so viel Imidazol als Lösungsmittel verwendet wie nötig war, um die Schmelze flüssig zu halten und keine unnötige Verdünnung herbeizuführen. Bei Festwerden der Farbstoff/Amin/Imidazol-Mischung wurde weiteres Imidazol hinzugegeben. Man erhielt den bicyclo[2.2.2]octanverbrückten Benzoperylen-Perylen-Bichromphor **115** in einer Ausbeute von 5 % elementaranalysenrein.

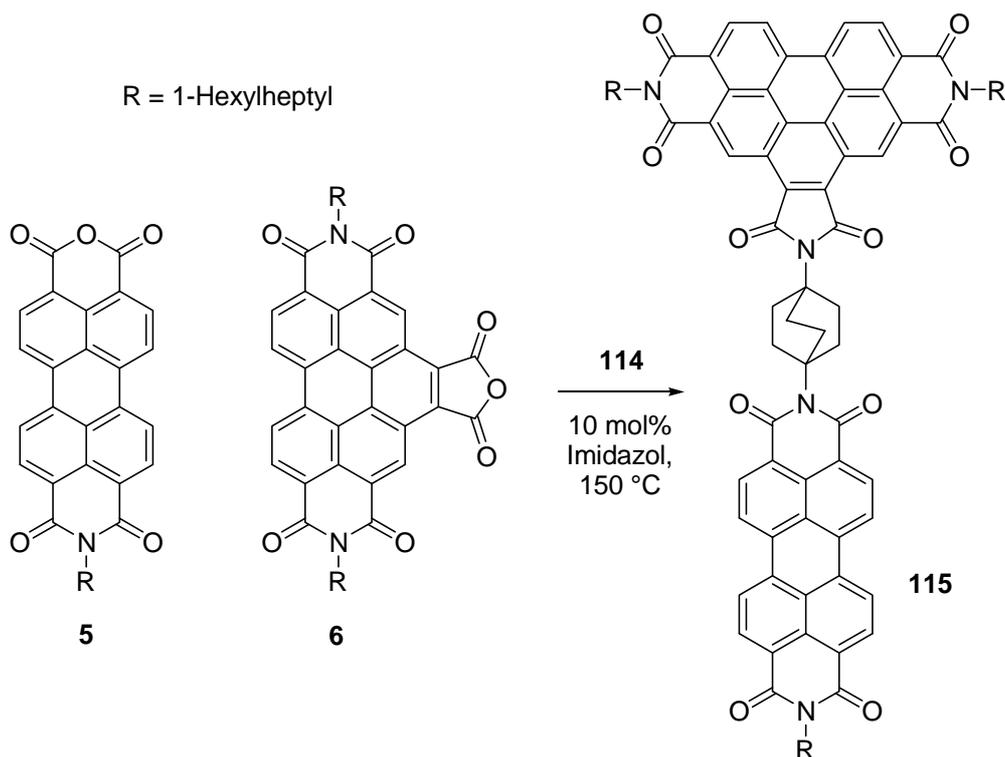


Abbildung 62: Darstellung des Bichromophors **115**.

In Abbildung 63 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **115** im Vergleich zur strukturverwandten Verbindung **51** abgebildet. Der Perylenteil des Absorptionsspektrums von **115** ($\lambda_{\text{max}} = 488, 524\text{ nm}$) ist im Vergleich zum Perylenteil des Absorptionsspektrums von **51** um circa 3 nm hypsochrom verschoben. Der Benzoperylenteil des Absorptionsspektrums von **115** ($\lambda_{\text{max}} = 437, 467\text{ nm}$) hingegen besitzt fast die gleichen Maxima. Jedoch sind die Intensitäten des Benzoperylenteils im Vergleich zum Perylenteil verschoben. Bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm beobachtet man bei **115** einen Förster-Resonanzenergietransfer und das entsprechende Fluoreszenzmuster des Energieakzeptors. Dieses ist wiederum um 3 nm hypsochrom zum Vergleichsfarbstoff **51** verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute für diesen Prozess liegt nahe bei 100 %. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{\text{max}} \sim 475\text{ nm}$ ist nicht zu erkennen. Regt man nur den Perylenteil an ($\lambda_{\text{exc}} = 488\text{ nm}$), erhält man ebenfalls eine Fluoreszenz mit einer Quantenausbeute nahe bei 100 %. Dies spricht dafür, dass die Quantenausbeute des Energieakzeptors nicht von seiner chemischen Umgebung beeinflusst wird.

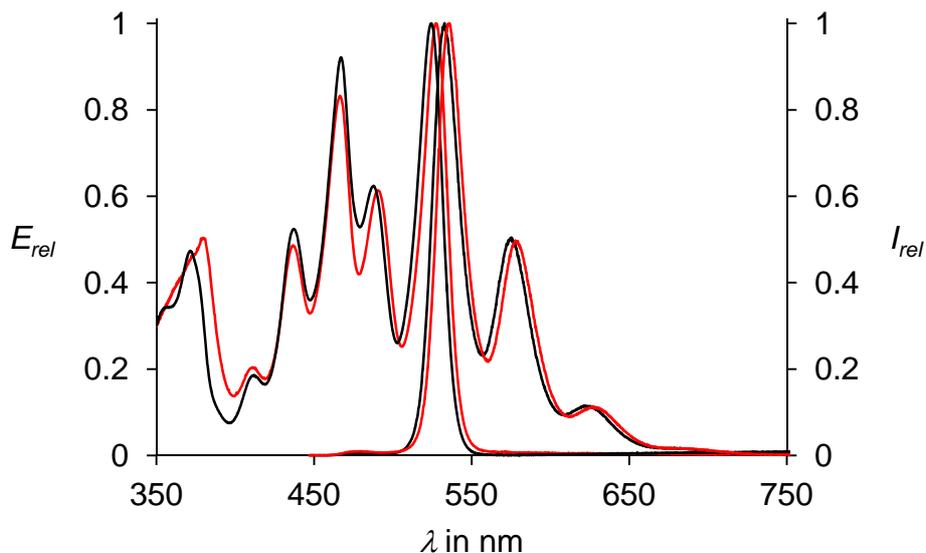


Abbildung 63: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **115** (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) und **51** (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) in Chloroform.

Trotz der rein aliphatischen Brücke und der fixierten Ausrichtung der beiden Chromophore zueinander fand man eine sehr hohe Effizienz für den Energietransfer. Dieses Phänomen wurde nun an jeweils unterschiedlich verknüpften diamantanverbrückten Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren überprüft. Die größere und starrere Käfigverbindung Diamantan soll die beiden chromophoren Einheiten weiter entkoppeln. Hierzu wurden die gewünschten Synthesebausteine nach einer Vorschrift von *Davis et al.*^[71] bereitgestellt (siehe Abbildung 64).

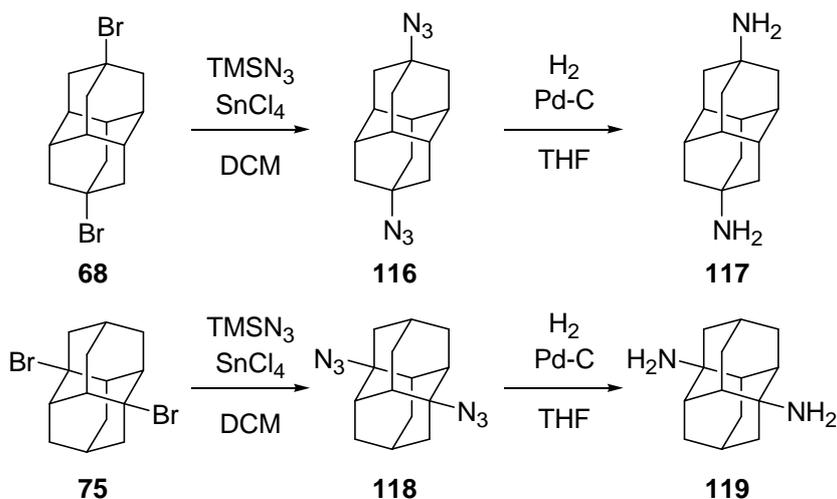


Abbildung 64: Synthesewege zu den 4,9- und 1,6-Diaminodiamantanen **117** und **119**.

4,9-Dibromdiamantan (**68**) bzw. 1,6-Dibromdiamantan (**75**) wurden durch einen Lewis-Säure vermittelten Brom-Azid-Austausch^[81] unter Verwendung von Trimethylsilylazid in die entsprechenden Diazide **116** und **118** überführt. Anschließend konnte man durch Reduktion von **116** bzw. **118** mit Palladium-Kohle und Wasserstoff (10 bar) die beiden Diamine **117** und **119** gewinnen.

Die Umsetzung von S-13-MIMA (**5**) und S-13-Benzoperylen (**6**) mit 4,9-Diaminodiamantan (**117**) bzw. 1,6-Diaminodiamantan (**119**) erfolgte analog zur Synthese von **115**. Man erhielt den Bichromophor **120** in einer Ausbeute von 3 % und den Bichromophor **121** ebenfalls in einer Ausbeute von 3 % (siehe Abbildung 65).

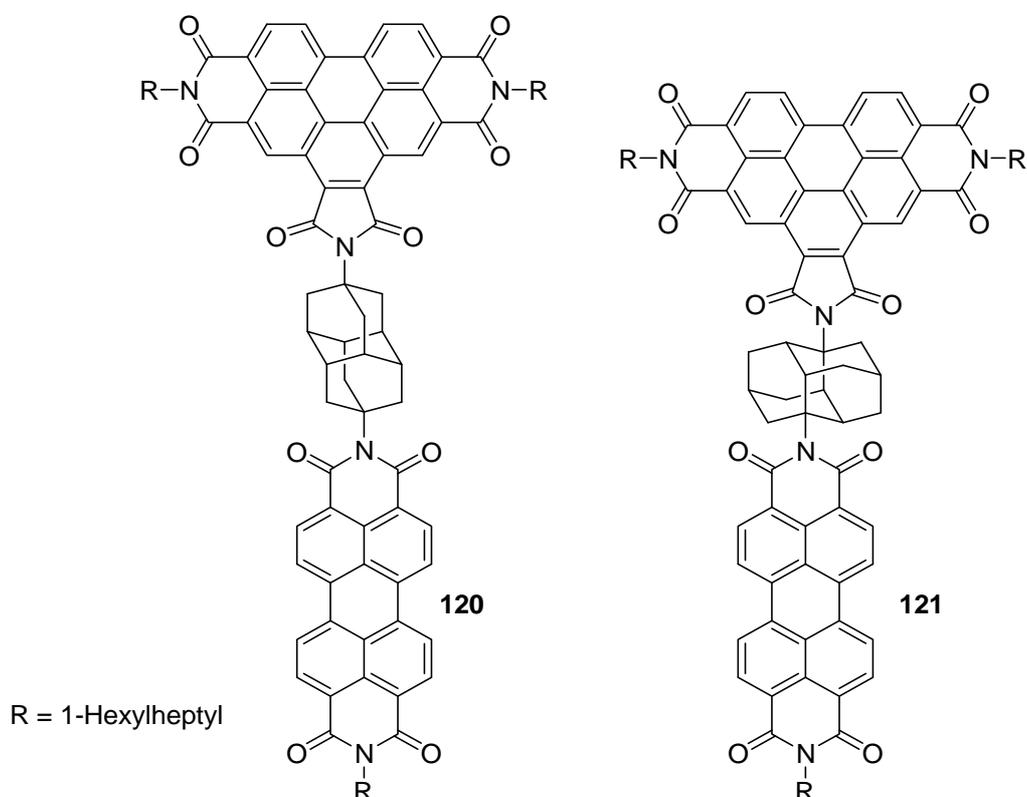


Abbildung 65: Farbstoffe **120** und **121**.

Die spektroskopischen Eigenschaften der diamantanverknüpften Benzoperylen-Perylen-Bichromophore **120** und **121** sind weitgehend identisch mit denen von **115**. Der Perylenteil des Absorptionsspektrums ($\lambda_{\max} = 488, 524 \text{ nm}$) und das Fluoreszenzspektrum sind jeweils um circa 3 nm hypsochrom verschoben, was auf die sterische nichtkovalente Wechselwirkung mit den *N-tert*-Alkylresten zurückzuführen ist. Zudem zeigen die Farbstoffe **120** und **121**, trotz einer Separierung der chromophoren Einheiten durch eine Diamantanbrücke und einer

starren Fixierung, einen höchst effizienten *Förster*-Resonanzenergietransfer nahe bei 100 % (siehe Abbildung 66). Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{\max} \sim 475$ nm ist nicht zu erkennen. Bei einer Anregung des Energieakzeptors bei $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm konnte in beiden Fällen eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % ermittelt werden. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass der Perylenteil nicht von seiner chemischen Umgebung beeinflusst wird.

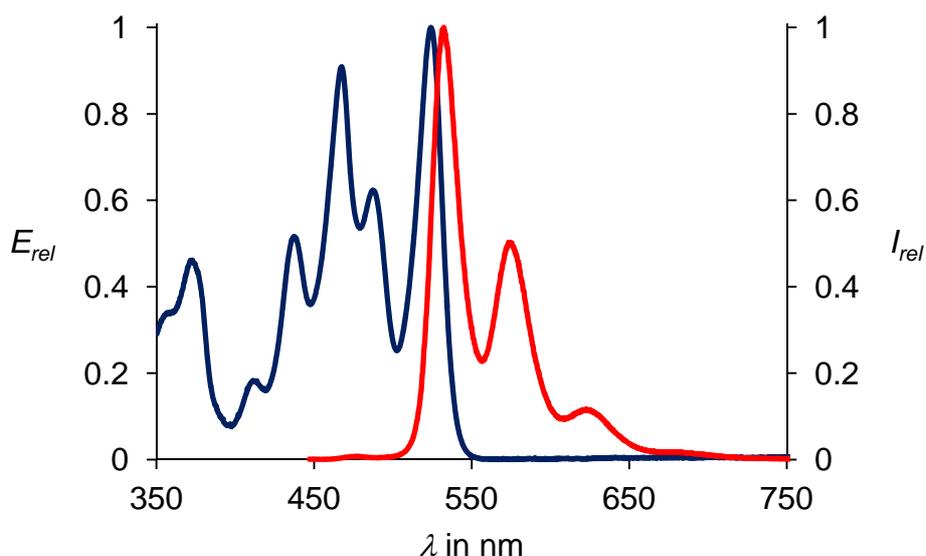


Abbildung 66: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm) von **121** in Chloroform.

Analog zu den Diaminen des Bicyclo[2.2.2]octans und des Diamantans wurde 1,4-Diaminocuban (**123**) nach einer Vorschrift von *Eaton et al.*^[82] bereitgestellt (siehe Abbildung 67). Hierfür setze man den durch Umkristallisierung aufgereinigten Diester **59** in einer ethanolischen Natriumhydroxidlösung zur Dicarbonsäure **58** um. Anschließend wurde **58** mit Diphenylphosphorylazid (DPPA) zur Reaktion gebracht. Durch Abspaltung von Stickstoff und einer *Curtius-Umlagerung* generierte man *in situ* ein Diisocyanat, welches unter sauren Bedingungen zu 1,4-Diaminocuban-Dihydrochlorid (**122**) hydrolysiert wurde. Unter Verwendung des Harzes Dowex[®] 550A (OH) konnte **122** schonend zum freien Diamin **123** umgesetzt werden.

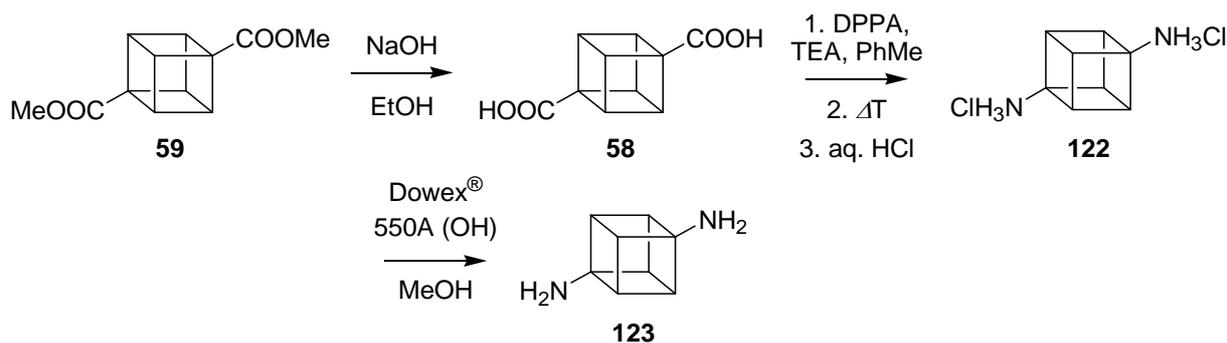


Abbildung 67: Syntheseweg zum 1,4-Diaminocuban (**123**).

Der gewonnene Synthesebaustein **123** wurde in einer Kondensationsreaktion mit S-13-MIMA (**5**) und S-13-Benzoperylen (**6**) unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei den bisherigen *tert*-Alkyl-Diaminen umgesetzt. Die Synthese gelang und die Bildung des cubanverknüpften Benzoperylen-Perylen-Bichromophors konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch scheiterte die säulenchromatographische Aufreinigung der Reaktionsmischung. Es wird angenommen, dass das Cubangerüst zu instabil ist um zwei so sterisch anspruchsvolle und große Farbstoffreste tragen zu können.

Abschließend sollte noch ein Perylen-Perylen-Homobichromophor dargestellt werden, dessen beide Chromophore durch einen Spacer getrennt werden, welcher über einen tertiären Kohlenstoff und über einen primären Kohlenstoff mit den Farbstoffeinheiten verknüpft ist. Eventuelle Wechselwirkungen auf Resonanzebene, sowie ein *Förster*-Resonanzenergietransfer wären zu erwarten. Hierfür wurde zunächst ein passendes Diamin gesucht, welches die gewünschten Eigenschaften mit sich bringt.

Als erstes wurde 1,2-Diamino-2-methylpropan mit S-13-MIMA (**5**) in einer Kondensationsreaktion in Imidazol umgesetzt (siehe Abbildung 68). Man verwendete analoge Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese der Benzoperylen-Perylen-Bichromophore mit zwei *N-tert*-Alkyl-Verknüpfungen.

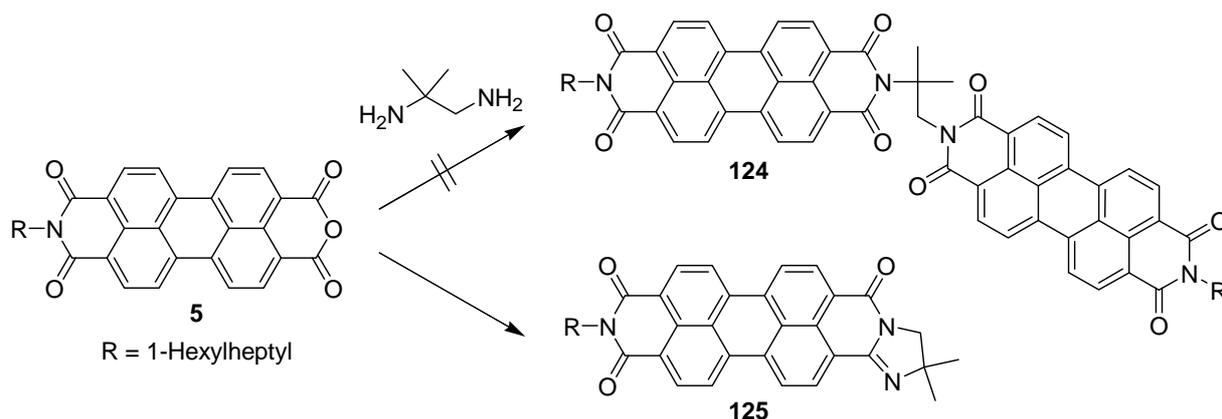


Abbildung 68: Versuchte Darstellung eines Perylen-Perylen-Homobichromophors mit *N-tert*- und *N-prim*-Alkyl-Verknüpfung.

Jedoch bildete sich nicht wie erwartet der Perylen-Perylen-Homobichromophor **124**, sondern ein entsprechendes Fünfringamidin **125**. Der neue Farbstoff **125** konnte in einer Ausbeute von 67 % elementaranalysenrein isoliert werden.

Bisher sind mehrere Varianten von Fünf- und Sechsringamidinen am Perylen-^[83] und Naphthalinbisimidgerüst^[84] bekannt und aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften als Ersatz für Terrylen interessant.^[85] Jedoch erweisen sich viele Amidine als nicht so stabil wie erhofft. So ist z. B. das Sechsringamidin **126** anfällig für Oxidationen in α -Position zum Amid-Stickstoff und kann deshalb nur unter Argonatmosphäre synthetisiert werden.^[83]

In der Abbildung 69 werden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **125** mit denen von **126** verglichen. Beide Farbstoffe sind um etwa 8 nm bathochrom gegenüber der Fluoreszenzstandardverbindung S-13 (**4**) verschoben. Jedoch zeigt das Fünfringamidin **125** stärker strukturierte Spektren als das Sechsringamidin **126**. Zusätzlich ist die Stokes-Verschiebung des Fünfringamidins gegenüber dem des Sechsringamidins um 4 nm kleiner. Die optisch auffallende sehr starke Fluoreszenz von **125** wurde durch eine Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute auf 97 % bestätigt. Aufgrund der besseren Stabilität von **125** kann das neu gewonnene Amidin als Weiterentwicklung von **126** angesehen werden.

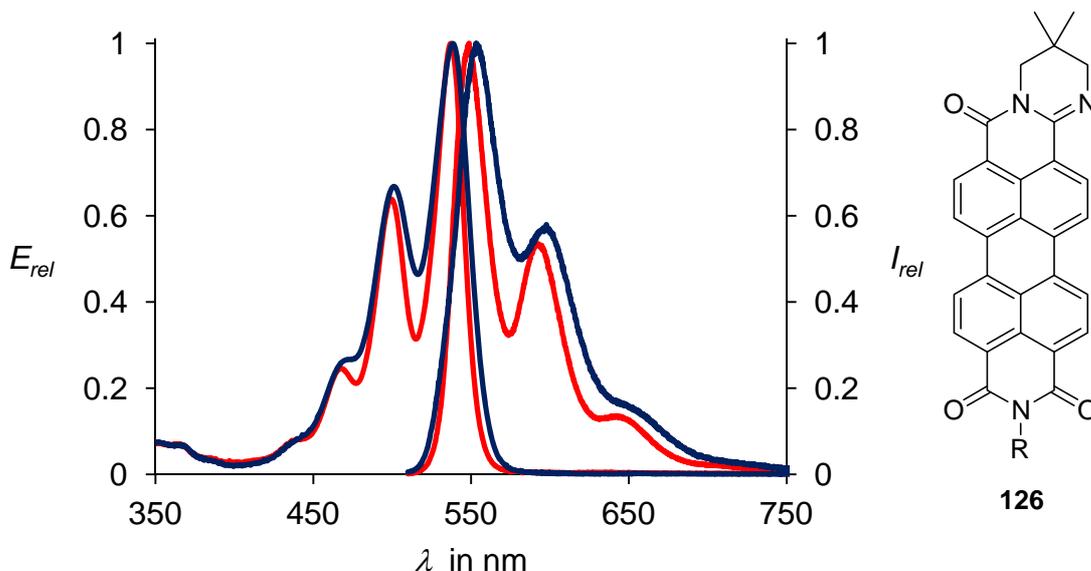


Abbildung 69: Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Fünfringamidins **125** (rot) und des Sechsringamidins **126** (blau).

Da die Reaktion von 1,2-Diamino-2-methylpropan mit S-13-MIMA (**5**) nicht zum gewünschten Produkt **124**, sondern zum Fünfringamidin **125** führte, wurde eine neue Herangehensweise zur Synthese eines Perylen-Perylen-Homobichromophors mit *N-tert*- und *N-prim*-Alkyl-Verknüpfung gesucht. Mit der Einführung einer terminalen Alkylgruppe könnte ein Farbstoff generiert werden, der über z. B. *Sonogashira-Reaktionen* an andere Perylenbisimid-Derivate gekuppelt werden kann.

Das dafür geeignete 1,1-Dimethylprop-2-ynylamin wurde mit S-13-MIMA (**5**) in einer Kondensationsreaktion in Imidazol umgesetzt (siehe Abbildung 70). Man verwendete hierbei die analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von *N-tert*-Alkyl-Perylenbisimidinen mit niedrigsiedenen Aminen. Überraschenderweise beobachtete man nicht die Bildung des Farbstoffs mit terminalem Alkin **127** als Hauptprodukt, sondern einen Farbstoff mit terminalem Methylketon **128**. Dies kann man sich nur erklären, indem sich Wasser, welches bei der Kondensationsreaktion entsteht, an die Dreifachbindung addiert und in einer darauffolgenden Keto-Enol-Tautomerisierung zum Methylketon wird. Es sind zwar Spuren des gewünschten Farbstoffs **127** in der Rohmischung detektierbar, es konnten diese jedoch nicht isoliert werden. Der Farbstoff mit terminalem Methylketon **128** konnte mit 48-prozentiger Ausbeute isoliert werden. Eine Elementaranalyse mit einem um 2 % niedrigerem Kohlenstoffgehalt, welcher auf **128**, nicht jedoch auf **127**, zutrifft, sowie das scharfe Singulett der Methylgruppe im Protonenspektrum und das Signal für den

Carbonylkohlenstoff im ^{13}C -Spektrum, bestätigen die ungewöhnliche Addition von Wasser an das Alkin.

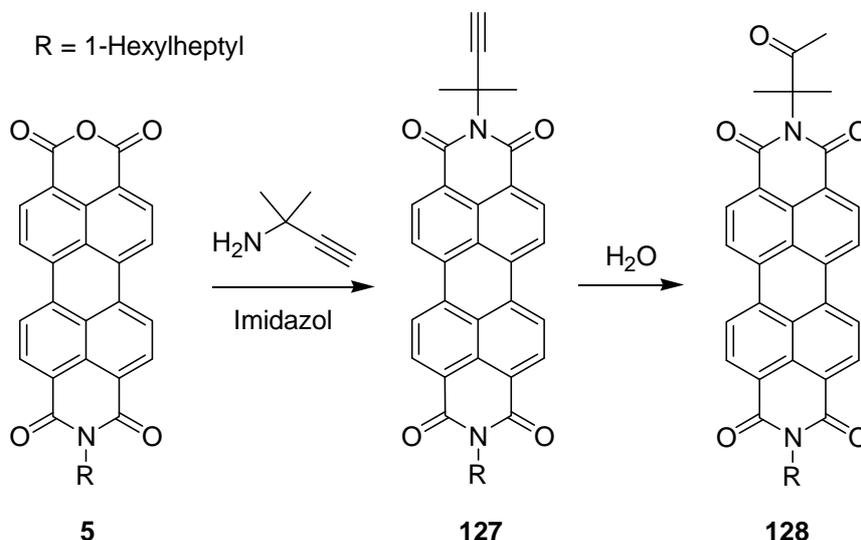


Abbildung 70: Versuchte Darstellung eines *N-tert*-Alkyl-Perylenbisimids mit terminalen Alkin **127**.

Der Farbstoff **128** zeigt die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie die bisher dargestellten *N-tert*-Alkyl-Perylenbisimide.

Alternativ wurde nun versucht, analog zur Synthese des Benzoperylen-Perylen-Bichromophor-Standards C-25 (**7**),^[18] den entsprechenden Aminoalkohol mit S-13-MIMA (**5**) umzusetzen. Nach einer *Appel-Reaktion*^[86] könnte dann das Bromid in einer nucleophilen Substitution mit dem entsprechenden Farbstoff zu **124** umgesetzt werden.

Die Kondensationsreaktion von 2-Amino-2-methylpropan-1-ol mit S-13-MIMA (**5**) erfolgte unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von *N-tert*-Alkyl-Perylenbisimiden mit hochsiedenen Aminen. Der neu gewonnene Farbstoff **129** konnte mit einer Ausbeute von 11 % analysenrein gewonnen werden. Er besitzt die gleichen spektroskopischen Besonderheiten wie die anderen *N-tert*-Alkyl-Perylenbisimide. Mittels Tetrabrommethan und der Base Triphenylphosphin wurde nun versucht **129** zum Bromid **130** umzusetzen. Leider konnte die Bildung des Farbstoffs **130** nicht nachgewiesen werden. Es ist an der Reihe von beobachteten Neben- und Zerfallsprodukten zu vermuten, dass sich die Neopentylstellung des Alkohols nachteilig auf die Reaktion auswirkt.

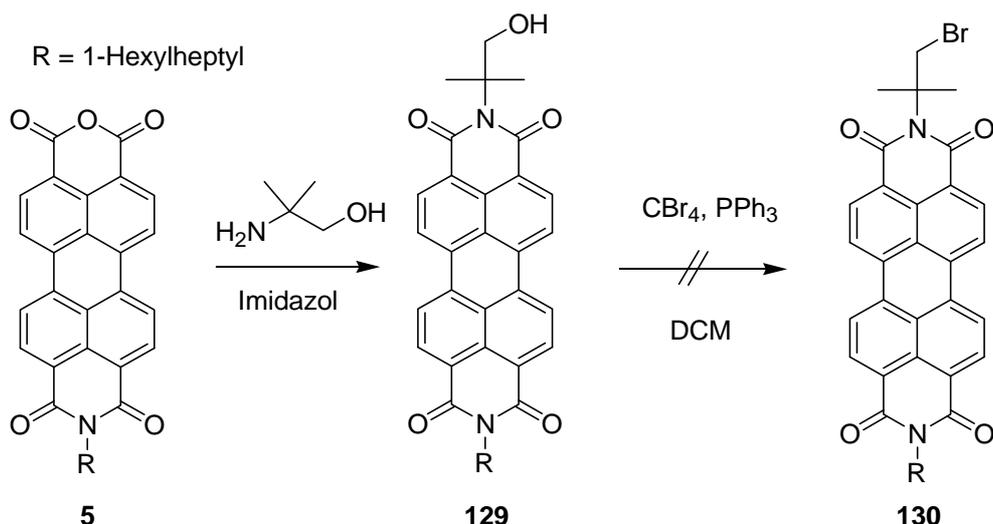


Abbildung 71: Versuchte Darstellung eines *N-tert*-Alkyl-Perylenbisimids mit terminalen Brom **130**.

Um die Synthese eines Perylen-Perylen-Homobichromophors mit *N-tert*- und *N-prim*-Alkyl-Verknüpfung zu realisieren, suchte man weiter nach einem entsprechenden Diamin, welches sterisch so gehindert ist, dass der intramolekulare Ringschluss zum Amidin verhindert wird. Ein dafür vielversprechender Synthesebaustein ist das 3-Aminomethyladamantan-1-ylamin (**140**) welches jeweils eine Aminogruppe an einem tertiären und primären Kohlenstoff besitzt, sowie durch das eingebaute Adamantan eine hohe Sterik aufweist. Die Synthese der Vorstufe **139** wurde gemäß einer Patentvorschrift von *Gopalan et al.*^[87] durchgeführt (siehe Abbildung 72).

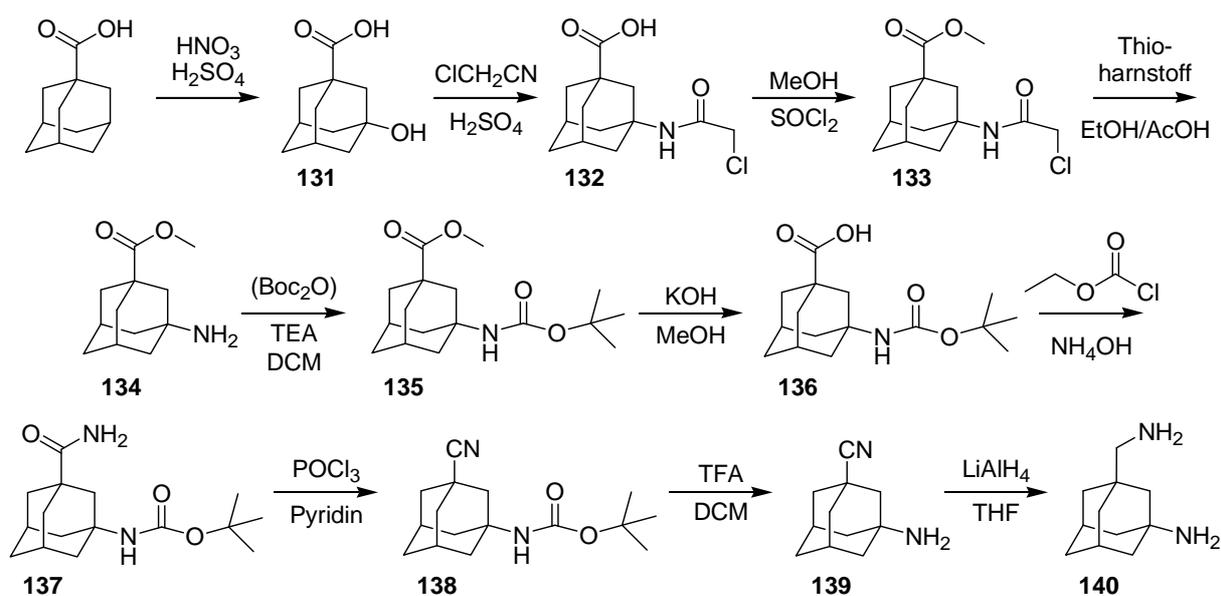


Abbildung 72: Syntheseweg des Diamins **140**.

Ausgehend von 1-Adamantancarbonsäure hydroxylierte man in einer Mischung aus konz. Schwefelsäure und Salpetersäure in 3-Position zu 3-Hydroxy-1-adamantancarbonsäure (**131**). Im nächsten Schritt setzte man **131** in einer *Ritter-Reaktion* in konz. Schwefelsäure mit Chloracetonitril zum entsprechenden Chloracetamid **132** um. Da die freie Carbonsäure von **132** im weiteren Syntheseverlauf stört, wurde mit Methanol zu **133** verestert. Anschließend spaltete man die Chloracetamidgruppe der Verbindung **133** mit Hilfe von Thioharnstoff und erhielt den Aminocarbonsäureester **134**. Die freie Aminogruppe des Esters **134** schützte man mit einer Boc-Schutzgruppe. Im darauffolgenden Syntheseschritt verseifte man mit Kaliumhydroxid den Ester **135** zur freien Carbonsäure **136**. Durch Aktivierung der Carbonsäure mit Ethylchlorformiat setzte man **136** mit wässriger Ammoniaklösung zum Carbonsäureamid **137** um. Mittels einer Dehydratisierung von **137** in einer Mischung aus Phosphoroxchlorid und Pyridin erhält man das Carbonitril **138**. Anschließend wurde mit Trifluoressigsäure die Boc-Schutzgruppe entfernt und der Synthesebaustein 3-Aminoadamantan-1-carbonitril (**139**) gewonnen. Im letzten Schritt generierte man durch eine Reduktion des Carbonitrils **139** mit Lithiumaluminiumhydrid das gewünschte, nicht literaturbekannte, Diamin **140**.

3-Aminomethyladamantan-1-ylamin (**140**) wurde mit S-13-MIMA (**5**) in einer doppelten Kondensationsreaktion in Imidazol umgesetzt (siehe Abbildung 73). Man verwendete analoge Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese der Benzoperylen-Perylen-Bichromophore mit zwei *N-tert*-Alkyl-Verknüpfungen.

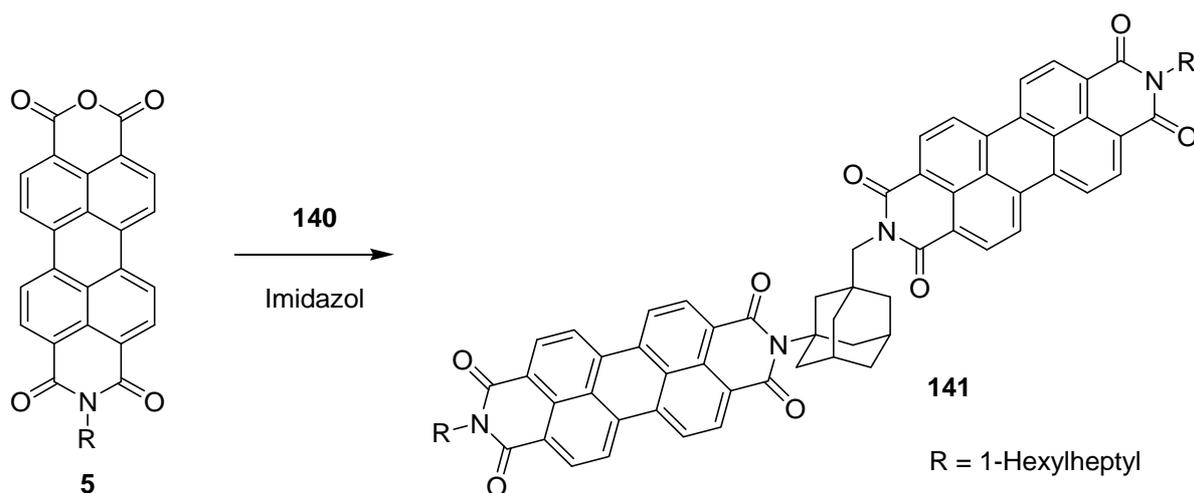


Abbildung 73: Darstellung des Perylen-Perylen-Homobichromophors **141** mit *N-tert*- und *N-prim*-Alkyl-Verknüpfung.

Man erhielt den Homobichromophor **141** in einer Ausbeute von 10 % analysenrein. Die Bildung eines Siebenringamidins konnte nicht beobachtet werden.

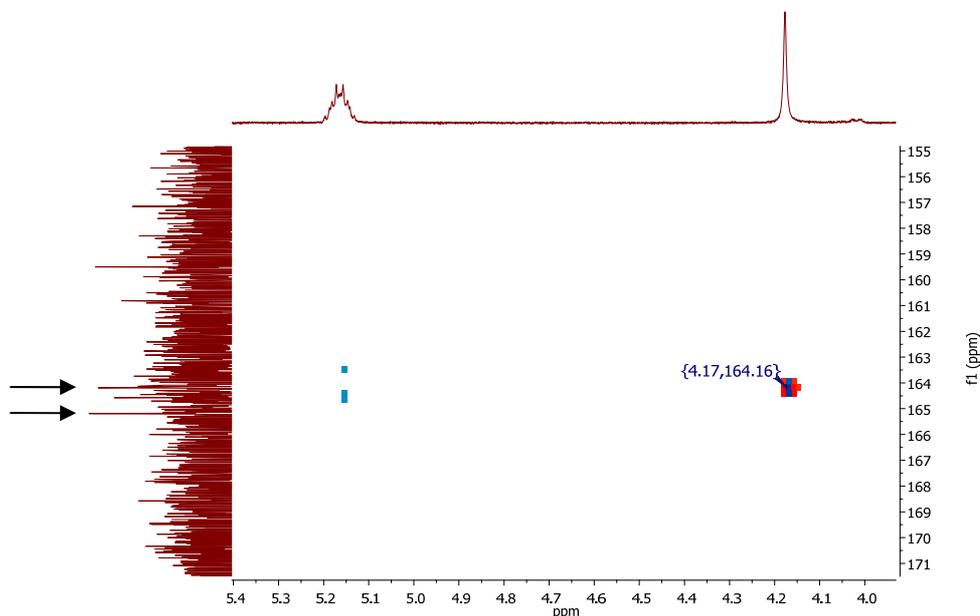


Abbildung 74: Ausschnitt aus dem HMBC 2D-NMR Spektrum von **141**.

Bestätigt wurde die *N*-prim- und *N*-tert-Verknüpfung der Adamantan-Einheit mit den Farbstoffmolekülen über ein 2D-NMR HMBC-Experiment. In der Abbildung 74 ist ein Ausschnitt des 2D-Spektrums dargestellt. Die Protonen der CH₂-Gruppe des *N*-prim-Alkylrests, mit einer chemischen Verschiebung von 4.17 ppm, zeigen eine ³J(C,H)-Kopplung zu den Carbonylkohlenstoffatomen bei 164 ppm. Die Carbonylkohlenstoffatome des *N*-tert-Alkylimids weisen hingegen eine chemische Verschiebung von 165 ppm auf. Dieser Unterschied ist auch bei den jeweiligen Referenzfarbstoffen **82** und **143** zu beobachten. Zusätzlich erkennt man im Spektrum zwei ³J(C,H)-Kopplungen der α-CH-Protonen (5.20 ppm) der *sek*-Alkylreste zu den atropen Carbonylkohlenstoffatomen der *N*-*sec*-Alkylimiden. Die ¹³C-Signale dieser Kohlenstoffatome verschwinden trotz langer Messzeiten im Hintergrund.

Um die spektroskopischen Eigenschaften des dargestellten Bichromophors **141** besser untersuchen zu können, stellte man neben **82** den Referenzfarbstoff **143** dar, welcher über einen primären Kohlenstoff verknüpft ist (siehe Abbildung 75). Hierfür stellte man das benötigte Amin **142** durch Reduktion von 1-Adamantancarbonitril mit

Lithiumaluminiumhydrid bereit. Anschließend konnte man den Referenzfarbstoff **143** durch Kondensation mit S-13-MIMA (**5**) gewinnen.

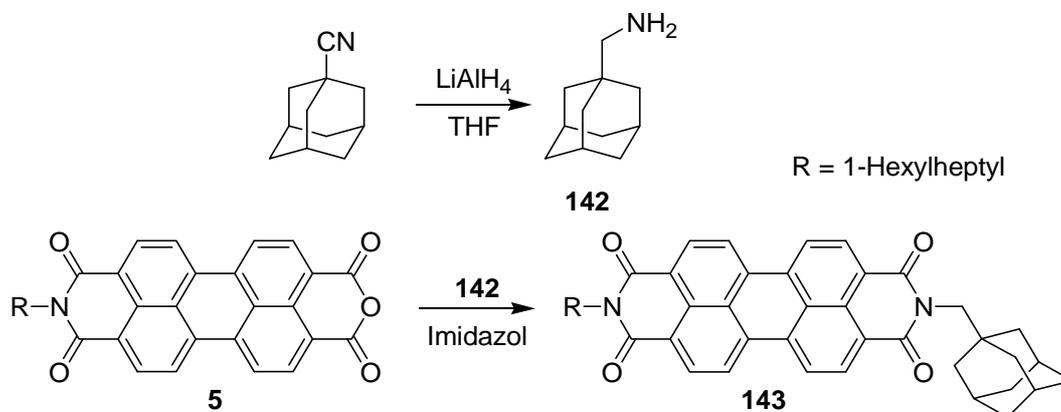


Abbildung 75: Darstellung des Referenzfarbstoffs **143**.

In der Abbildung 76 sind die Absorptionsspektren des Bichromophors **141** sowie dessen Referenzfarbstoffe **82** und **143** zu sehen. Überraschenderweise ist das Absorptionsspektrum des *N-tert*- und *N-prim*-Alkyl-verknüpften Homobichromophors **141** nicht die Summe der beiden Referenzfarbstoffe **82** und **143**, sondern fast deckungsgleich mit dem Absorptionsspektrum von **143** und somit mit dem des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Man hätte erwartet, dass zumindest eine Verbreiterung der Banden zu beobachten wäre. Außerdem sind weder konstruktive noch destruktive Exiton-Wechselwirkungen zu erkennen. Analog zu den Absorptionsspektren verhalten sich die Fluoreszenzspektren.

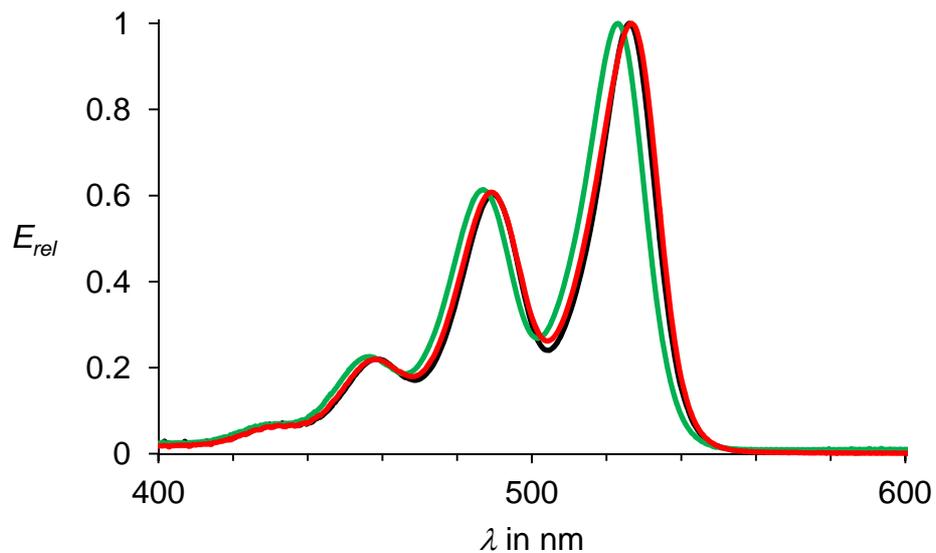


Abbildung 76: Absorptionsspektren von **141** (rot), **82** (grün) und **143** (schwarz) in Chloroform.

Anscheinend treten die beiden Farbstoffeinheiten des Moleküls **141** in Resonanz und nivellieren somit den Effekt einer nichtkovalenten Wechselwirkung des *N-tert*-Alkylrests. Ein derartiges Phänomen, wo zwei sehr nahe im spektralen Bereich beieinander liegende, jedoch nicht identisch absorbierende Chromophore interagieren, wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.

3.1.5 Darstellung von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren mit Bicyclo[2.2.2]octanylbrücken mit steigender Rigidität

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass eine Reihe von Brückenmolekülen als fixierend orthogonal verbindende Elemente sowie als Abstandhalter zwischen einer Benzoperylen- und einer Peryleneinheit verwendet werden können. Hierfür verknüpfte man die entsprechenden Diethynyle oder Diamine mit den Farbstoffen. Bicyclo[2.2.2]octan erweist sich als besonders geeignet, da aufgrund der D_{3h} Symmetrie eine orthogonale Orientierung der Chromophore zueinander möglich ist und durch den aliphatischen Käfig ein möglicher Energietransfer über einen *Dexter-Mechanismus* ausgeschlossen werden kann. Jedoch beobachtet man keine Orientierungsabhängigkeit des Energietransfers. In diesem Kapitel soll nun versucht werden, ob durch eine schrittweise Anellierung des Bicyclo[2.2.2]octans hin zum Triptycenen (siehe Abbildung 77) die Rigidität des Brückenmoleküls soweit gesteigert werden kann, dass ein Energietransfer unterbunden wird.

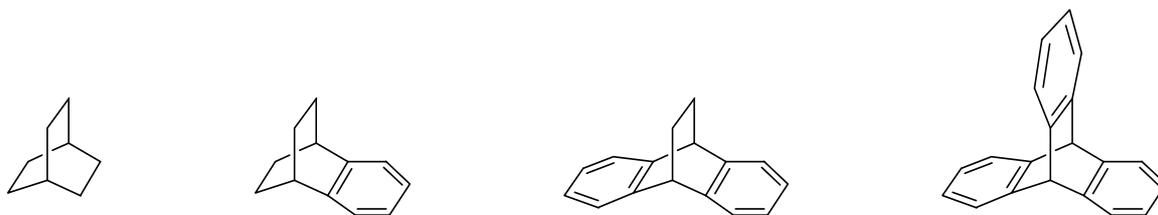


Abbildung 77: Brückenmoleküle mit steigender Rigidität.

Das Kohlenwasserstoffgerüst des Triptycens ist äußerst rigide, so dass Triptycenen-Derivate, wie beispielsweise Triptycenenchinon,^[88] in organischen Verbindungen als molekulares Gerüst und in der Synthese von molekularen Motoren^[89] oder als spezielle Ligandensysteme für z. B. Hydrocyanierungsreaktionen^[90] eingesetzt werden können.

In der Arbeit von *Goldsmith et al.*^[51] wurden entsprechende 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan-Derivate dargestellt, welche zwischen ein Donor-Akzeptor-Paar gekuppelt wurden. Anhand dieser Modellsysteme untersuchte *Goldsmith* die Charge-Transfer-Raten, die überraschenderweise gleich blieben. Schaut man sich jedoch die beteiligten Orbitale an, die am Elektronenenergietransfer beteiligt sind, ist dies nicht weiter verwunderlich. In der Abbildung 78 ist der Syntheseweg zum einfach benzoanelliertem Bicyclo[2.2.2]octan (**154**) aufgezeigt.

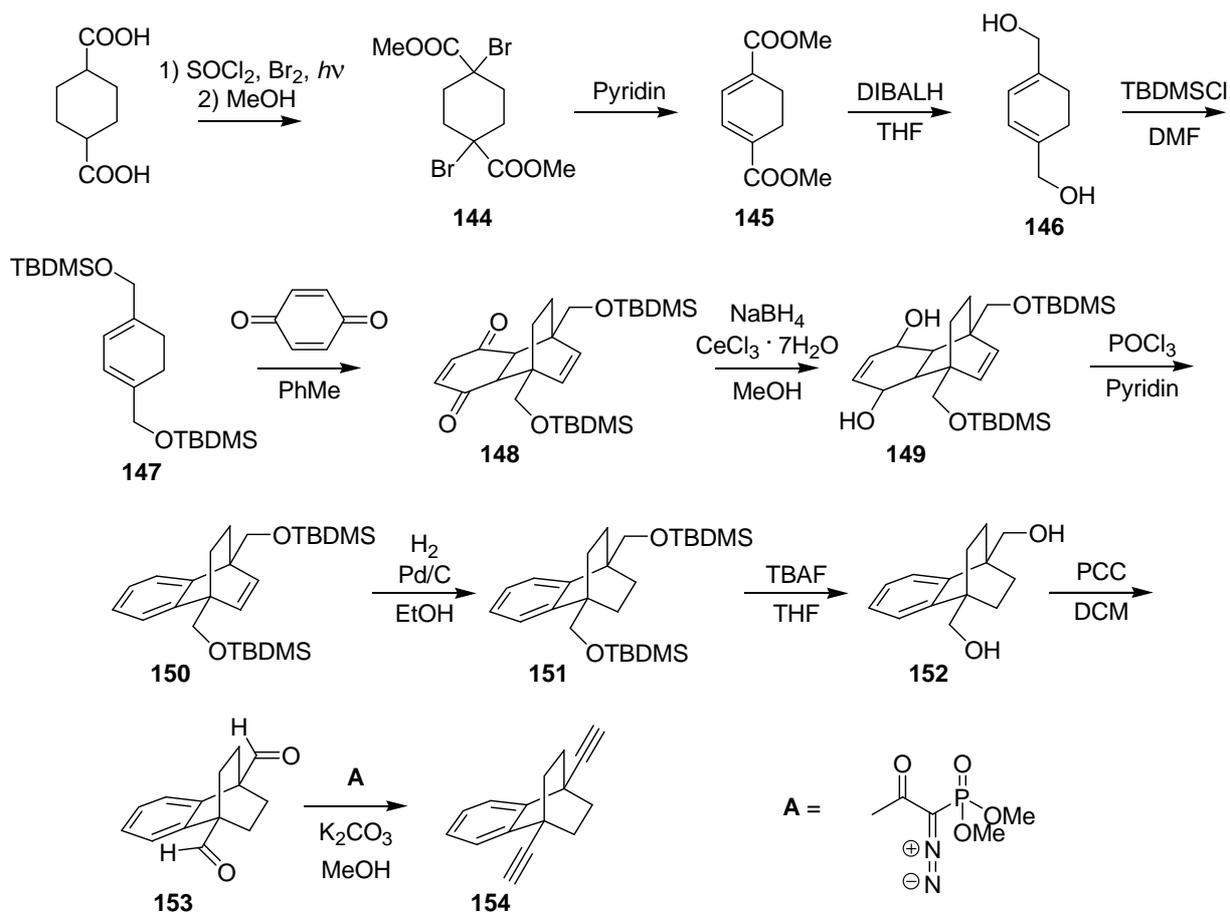


Abbildung 78: Syntheseweg von 1,4-Diethynylbenzobicyclo[2.2.2]octan (**154**).

Im ersten Reaktionsschritt wurde gemäß einer Vorschrift von *Chapman et al.*^[91] Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure in Thionylchlorid zum Dicarbonsäurechlorid umgesetzt und in einer *Hell-Volhard-Zelinsky Reaktion*^[92] zur Verbindung **144** bromiert. Durch eine zweifache Elimination von Bromwasserstoff erhielt man Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dicarbonsäuredimethylester (**145**). Das oxidationsempfindliche Dien **145** wurde schonend einer Vorschrift von *Chu*^[93] folgend in einer Lösung aus Diisobutylaluminiumhydrid in THF zum Diol **146** reduziert. Anschließend überführte man in den Silylether **147**. Das immer noch sehr oxidationsempfindliche Cyclohexan-1,3-dien-Derivat **147** setzte man mit dem Dienophil Benzochinon zum *Diels-Alder-Addukt* **148** um. Einer Vorschrift von *Schmid*^[94] und *Lin*^[95] folgend reduzierte man **148** mit Hilfe von Cer(III)chlorid in einer *Lucho-Reduktion*^[96] zum Diol **149**, welches anschließend mit Phosphoroxychlorid in Pyridin zum Aromaten **150** dehydratisiert werden konnte. Die Doppelbindung im Kohlenwasserstoffgerüst von **150** hydrierte man unter einer 5 bar Wasserstoffatmosphäre mit Palladium-Kohle zum Benzobicyclo[2.2.2]octan-Derivat **151**. Die Schutzgruppen wurden durch

Tetrabutylammoniumfluorid entfernt. Das dabei erhaltene Diol **152** konnte durch Oxidation mit PCC (Pyridiniumchlorochromat) zum Dicarbaldehyd **153** umgesetzt werden. In einer der *Syferth-Gilbert-Reaktion*^[97] analogen Synthesesequenz wurde das Dicarbaldehyd **153** schonend in einer C1-Homologisierung zu 1,4-Diethinylbenzobicyclo[2.2.2]octan (**154**) umgesetzt. Hierfür verwendete man frisch aufgereinigtes Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat (*Bestmann-Ohira Reagenz*,^[98] dargestellt gemäß einer Literaturvorschrift^[99]).

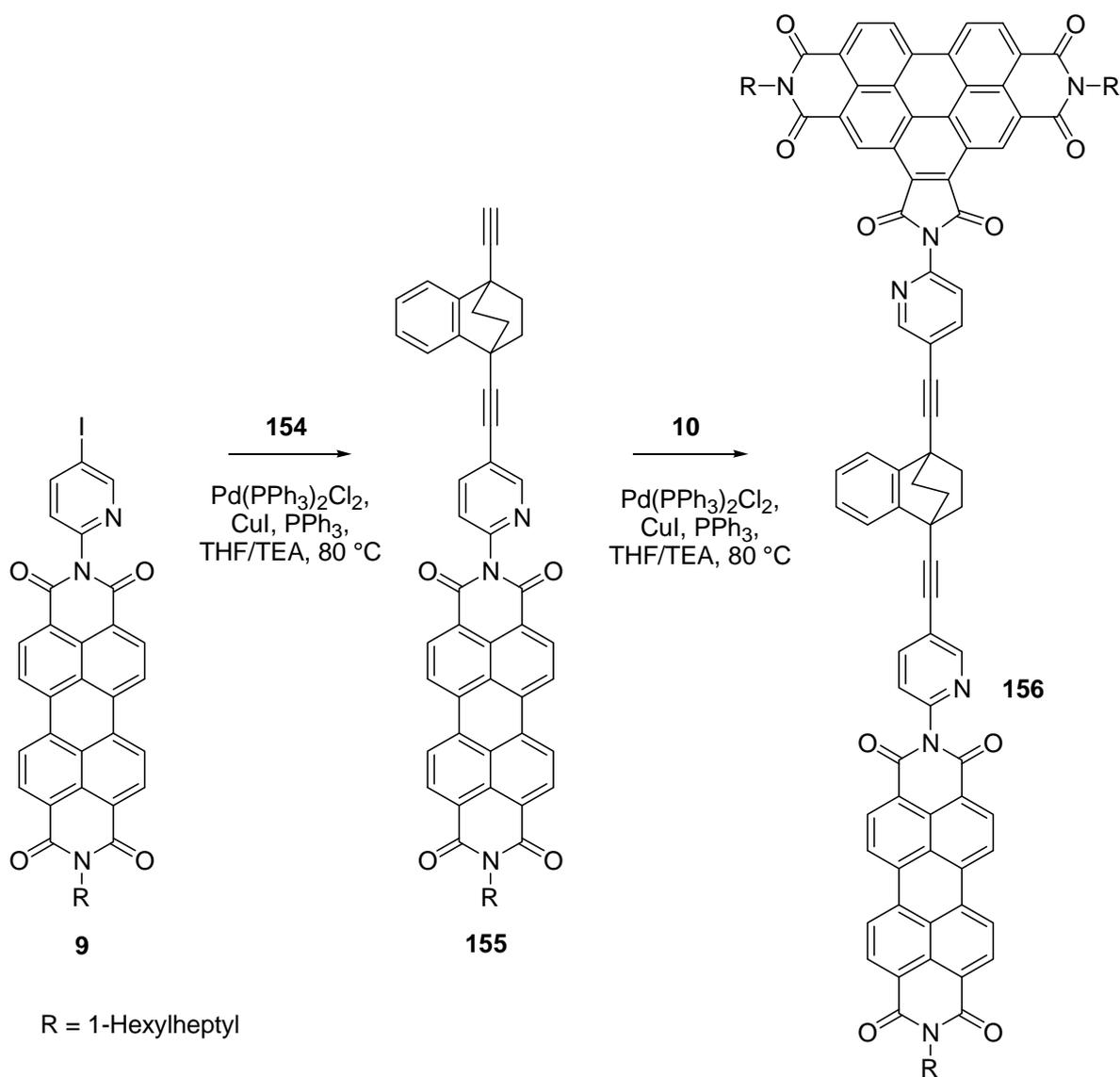


Abbildung 79: Syntheseweg des Farbstoffs **156**.

Die Umsetzung des Iodpyridinfarbstoffs **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit 1,4-Diethinylbenzobicyclo[2.2.2]octan (**154**) unter Verwendung des Katalysatorsystems

Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI erfolgte im Gegensatz zu den vorherigen Synthesen nicht mit dem monosilylierten Derivat von **156**. Man machte sich die Beobachtungen von vorangegangenen Synthesen zunutze, dass zwar aromatische Diethynyle, nicht jedoch polycyclisch aliphatische Diethynyle, Nebenreaktionen zeigten. Hierfür wurde das Diethinyl-Derivat **154** in großem Überschuss eingesetzt, sowie die Reaktionszeit von 16 auf 2 Stunden reduziert. Man erhielt den gewünschten Farbstoff **155** in einer Ausbeute von 68 % analysenrein. Die spektroskopischen Eigenschaften von **155** entsprechen den des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). In einer zweiten palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* brachte man Farbstoff **155** mit dem Benzoperylentrisimid **10** zur Reaktion (siehe Abbildung 79). Man erhielt den Heterobichromophor **156** in einer Ausbeute von 39 % elementaranalysenrein.

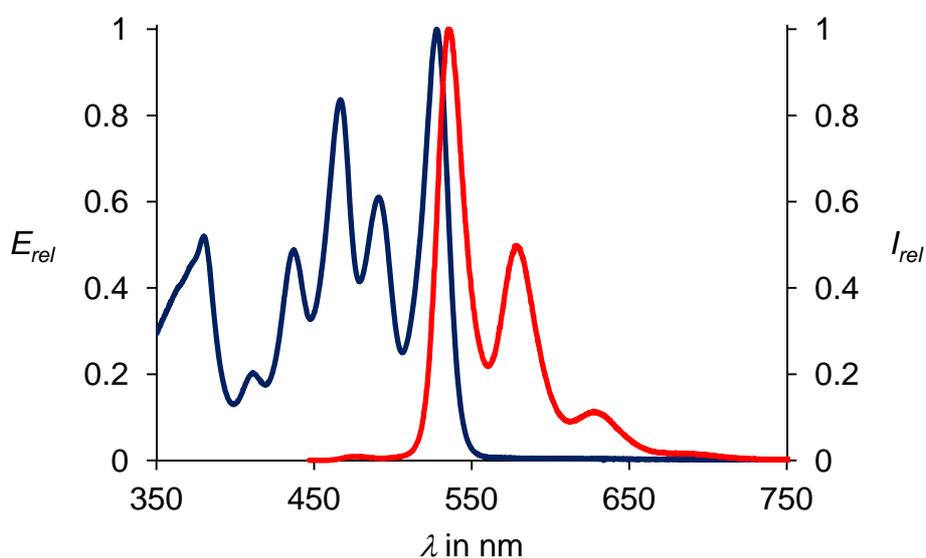


Abbildung 80: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von **156** in Chloroform.

Das in Abbildung 80 dargestellte Absorptionsspektrum von **156** zeigt das erwartete Muster für einen Benzoperylen-Perylen-Bichromophor. Im Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) ist zu erkennen, dass trotz der orthogonalen Orientierung der beiden Farbstoffeinheiten zueinander und eines starren benzoanellierten Bicyclo[2.2.2]octan-Spacers, ein sehr effizienter *Förster*-Resonanzenergietransfer stattfindet. Für die Anregung des kürzerwellig absorbierenden Energiedonors bei $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$ findet man eine Fluoreszenzquantenausbeute des Energieakzeptors von 93 %. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{\text{max}} \sim 475 \text{ nm}$ ist kaum zu erkennen. Die Fluoreszenzeigenschaften der Perylen-Einheit

($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) werden von der veränderten chemischen Umgebung nicht beeinflusst, so dass bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % ermittelt werden konnte. Zusätzlich wurden während den spektroskopischen Messungen durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Farbstofflösung die Pyridin-Einheiten protoniert. Das nun noch elektronenärmere System zeigte keine signifikanten Änderungen.

Im Folgenden soll nun das zweifach benzoellierte Bicyclo[2.2.2]octan-Derivat dargestellt werden, um die Rigidität des Brückenmoleküls weiter zu erhöhen und somit einen Energietransfer zu unterbinden.

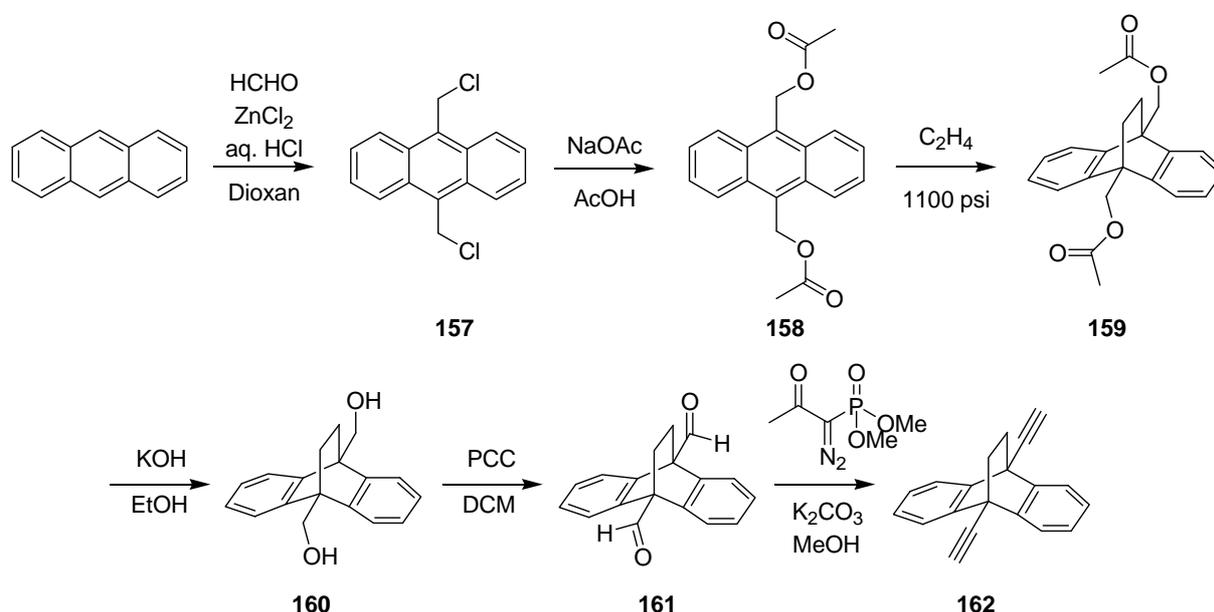


Abbildung 81: Syntheseweg von 9,10-Bis(ethinyl)-9,10-ethanoanthracen (**162**).

Im ersten Reaktionsschritt (siehe Abbildung 81) wurde in einer *Blanc-Reaktion*^[100] Anthracen in 9- und 10-Position zu **157** chlormethyliert. In der Literatur ist sowohl eine Synthese mit Lewis-Säure als auch eine Synthese ohne Lewis-Säure beschrieben.^[101,102] Da für beide Synthesen fast identische Ausbeuten angegeben sind, wurde die mit Zinkchlorid durchgeführte Synthese von *Chang et al.* gewählt, da hier die Sättigung der Reaktionsmischung mit gasförmigen Chlorwasserstoff entfällt. Einer Vorschrift von *Badger et al.*^[103] folgend wurde 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen (**157**) mit Natriumacetat in Essigsäure zum Diester **158** umgesetzt. Anschließend wurde 9,10-Bis(acetoxymethyl)anthracen (**158**) gemäß den Synthesevorschriften von

Klanderman^[104] und *Meeke*^[105] in einer *Diels-Alder-Reaktion* mit Ethen zur Reaktion gebracht. Dies gelang in einem Hochdruckautoklav,^{xii} welcher mit mindestens 60 bar Ethen aufgepresst wurde und über einen Zeitraum von drei Tagen auf 200 °C gehalten wurde. Man erhielt das entsprechende Ethanoanthracen-Derivat **159** in einer guten Ausbeute von 73 %. Die Verbindung **159** wurde mit Kaliumhydroxid in Ethanol zum Diol **160** verseift. Die letzten beiden Syntheseschritte wurden gemäß der von *Goldsmith et al.*^[51] publizierten Vorschriften durchgeführt. Zuerst oxidierte man 9,10-Bis(hydroxymethyl)-9,10-ethanoanthracen (**160**) mit PCC (Pyridiniumchlorochromat) zum Dicarbaldehyd **161**. Analog zur Darstellung des Benzobicyclo[2.2.2]octan-Derivats **152** setzte man 9,10-Ethanoanthracen-9,10-biscarbaldehyd (**161**) mit frisch aufgereinigtem *Bestmann-Ohira Reagenz* (Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat) zum gewünschten Synthesebaustein 9,10-Bis(ethinyl)-9,10-ethanoanthracen (**162**) um.

^{xii} Ich bedanke mich herzlich bei der Wacker Chemie AG für die Bereitstellung eines Hochdruckautoklaven.

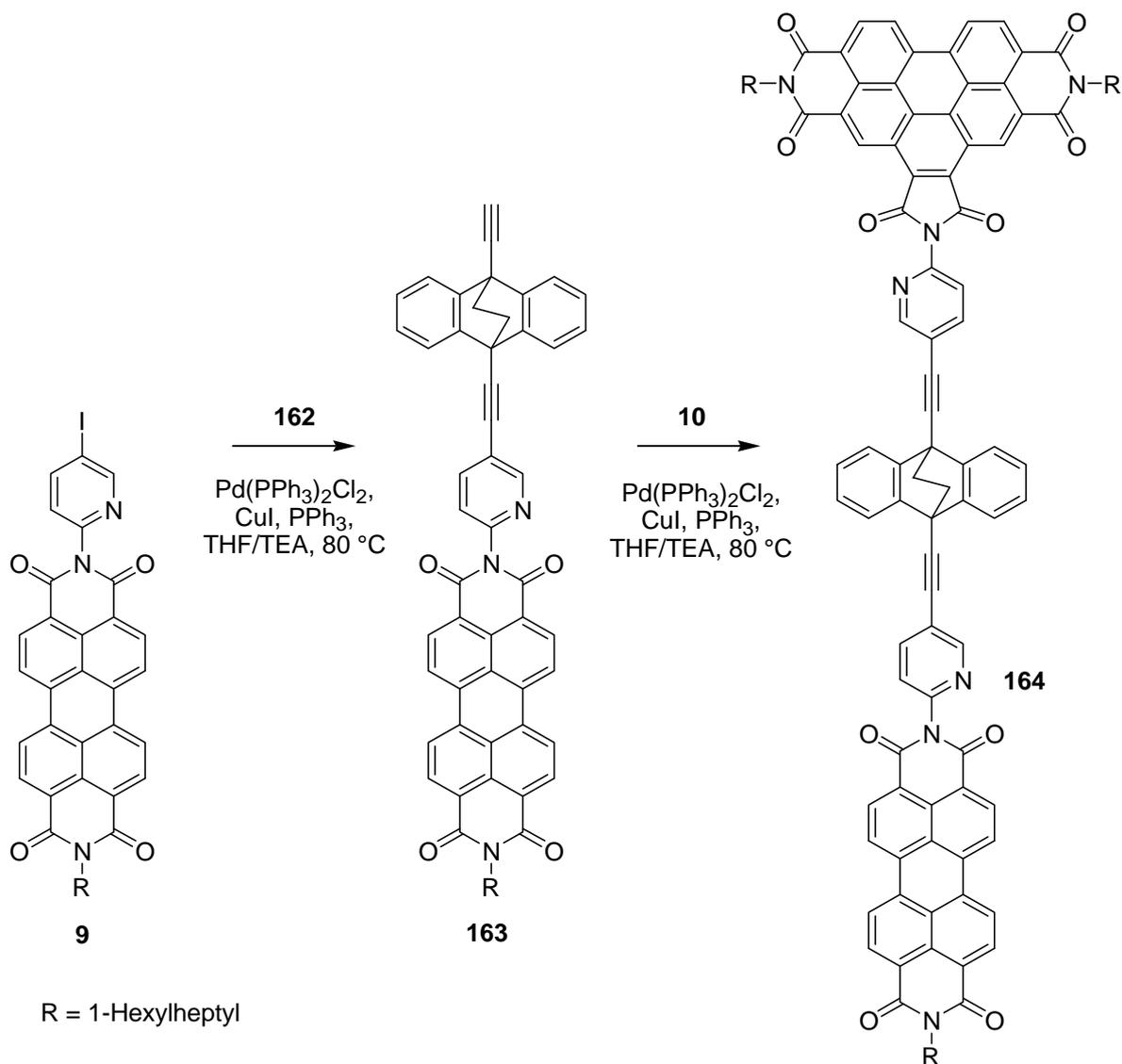


Abbildung 82: Syntheseweg des Farbstoffs **164**.

Der Iodpyridinfarbstoff **9** wurde in einer *Sonogashira-Reaktion* mit 9,10-Bis(ethynyl)-9,10-ethanoanthracen (**162**) unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$ umgesetzt. Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von **155**. Hierfür wurde das Diethynyl-Derivat **162** im starken Überschuss eingesetzt, sowie die Reaktion nach einundeinhalb Stunden beendet. Man erhielt den gewünschten Farbstoff **163** in einer Ausbeute von 65 % elementaranalysenrein. Die spektroskopischen Eigenschaften von **163** entsprechen denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). In einer zweiten palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* brachte man Farbstoff **163** mit dem Benzoperylentrisimid **10** zur Reaktion (siehe Abbildung 82). Man erhielt den Heterobichromophor **164** in einer Ausbeute von 25 % elementaranalysenrein.

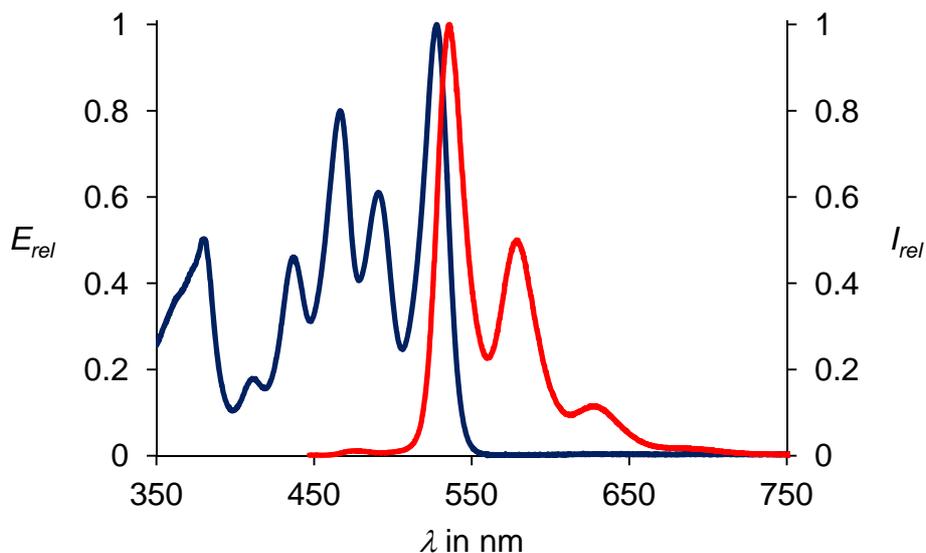


Abbildung 83: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) von **164** in Chloroform.

Abbildung 83 zeigt das Absorptionsspektrum von **164**. Das Spektrum entspricht dem erwarteten Muster für einen Benzoperylen-Perylen-Bichromophor. Im Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{exc} = 437$ nm) ist zu erkennen, dass trotz der orthogonalen Orientierung der beiden Farbstoffeinheiten zueinander und eines zweifach benzoanellierten Bicyclo[2.2.2]octan-Spacers, ein sehr effizienter *Förster*-Resonanzenergietransfer stattfindet. Für die Anregung des kürzerwellig absorbierenden Energiedonors bei $\lambda_{exc} = 437$ nm findet man eine Fluoreszenzquantenausbeute des Energieakzeptors von 94 %. Im Vergleich mit dem einfach benzoanellierten bicyclo[2.2.2]octanverbrückten Bichromophors **156** ($\Phi = 93$ %) hätte man eine Verringerung der Effizienz des Energietransfers, und damit eine geringere Fluoreszenzquantenausbeute erwartet. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{max} \sim 475$ nm ist kaum zu erkennen. Die Fluoreszenzeigenschaften der Perylen-Einheit ($\lambda_{exc} = 491$ nm) werden von der veränderten chemischen Umgebung nicht beeinflusst, so dass bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 % ermittelt werden konnte. Zusätzlich wurden während den spektroskopischen Messungen durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Farbstofflösung die Pyridin-Einheiten protoniert. Das nun noch elektronenärmere System zeigte keine signifikanten Änderungen.

Im Folgenden soll nun das dreifach benzoanelierte Bicyclo[2.2.2]octan-Derivat, das sogenannte Triptycen, dargestellt werden, um die Rigidität des Brückenmoleküls weiter zu erhöhen und somit einen Energietransfer zu unterbinden.

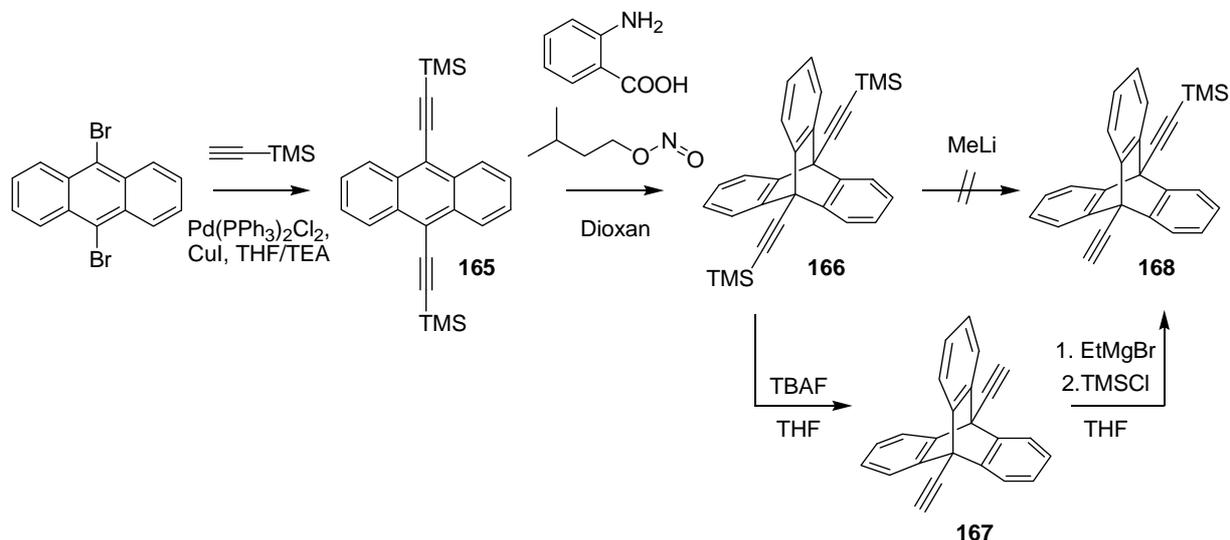


Abbildung 84: Syntheseweg zum monosilylierten 9,10-Diethynyltriptycen (**168**).

Die Gruppe von *Caskey et al.* synthetisierte 2005 eine Reihe von Platinkomplexen mit 9,10-Diethynyltriptycen-Liganden. Folgend der Literaturvorschrift^[106] wurde der Synthesebaustein 9,10-Diethynyltriptycen (**167**) bereitgestellt.

Im ersten Reaktionsschritt setzte man 9,10-Dibromanthracen in einer palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* mit TMS-Acetylen zur Verbindung **165** um (siehe Abbildung 84). Um das Anthracen-Derivat **165** in einer *Diels-Alder-Reaktion* zum Triptycen-Derivat **166** umsetzen zu können, generierte man mit Hilfe von Anthranilsäure und Isoamylnitrit *in situ* ein Arin, welches mit **165** in einer 3+2 Cycloaddition reagieren konnte. Anschließend wurde **166** mit Tetrabutylammoniumfluorid von den Trimethylsilylgruppen befreit und 9,10-Diethynyltriptycen (**167**) gewonnen. Im letzten Schritt monosilylierte man **167** zum gewünschten Synthesebaustein **168**. Eine direkte Überführung des zweifachsilylierten Triptycen-Derivats **166** mit Methyllithium zum monosilyliertem **168** gelang nicht.

Von 9,10-Diethynyltriptycen (**167**) konnten Kristalle aus Dichlormethan und *n*-Hexan gezogen werden. Die Kristallstruktur zeigt die erwartete D_{3h} -Symmetrie (siehe Abbildung 85).

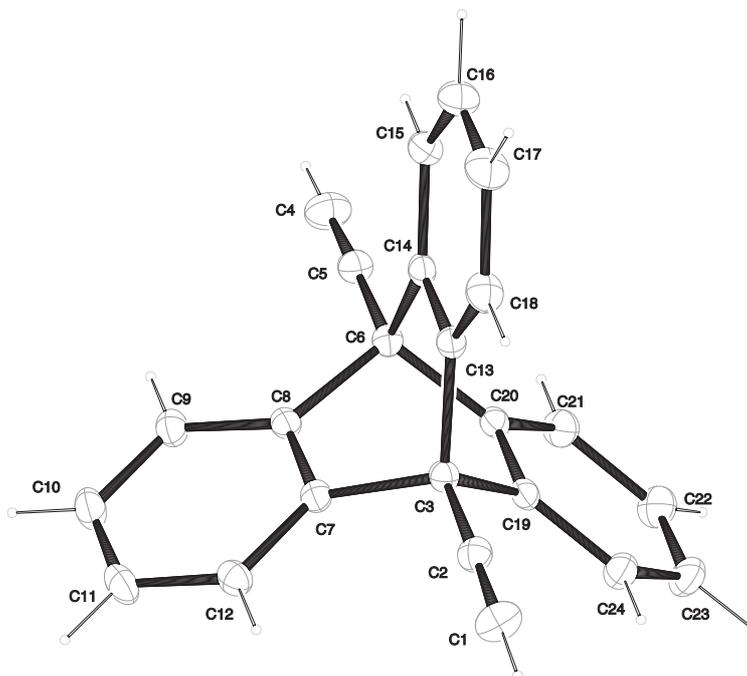


Abbildung 85: Kristallstruktur von 9,10-Diethynyltritycen (**167**).

Die Umsetzung des Iodpyridinfarbstoffs **9** in einer *Sonogashira-Reaktion* mit dem monosilylierten 9,10-Diethynyltritycen (**168**) erfolgte unter Verwendung des Katalysatorsystems Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI (siehe Abbildung 86). Der dabei gewonnene Farbstoff **169** konnte mit einer Ausbeute von 39 % analysenrein isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **169** entsprechen denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Die anschließende Entfernung der TMS-Schutzgruppe erfolgte nach halbminütiger Reaktion von **169** mit Bu₄NF in THF. Der resultierende Farbstoff mit terminalen Alkin **170** konnte mit einer Ausbeute von 80 % elementaranalysenrein erhalten werden. In einer zweiten palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* brachte man Farbstoff **170** mit dem Benzoperylentrisimid **10** zur Reaktion. Hierbei verwendete man die bisher bewährten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Heterobichromophoren. Man erhielt den triptycenverbrückten Benzoperylen-Perylen-Farbstoff **171** in einer Ausbeute von 40 % elementaranalysenrein.

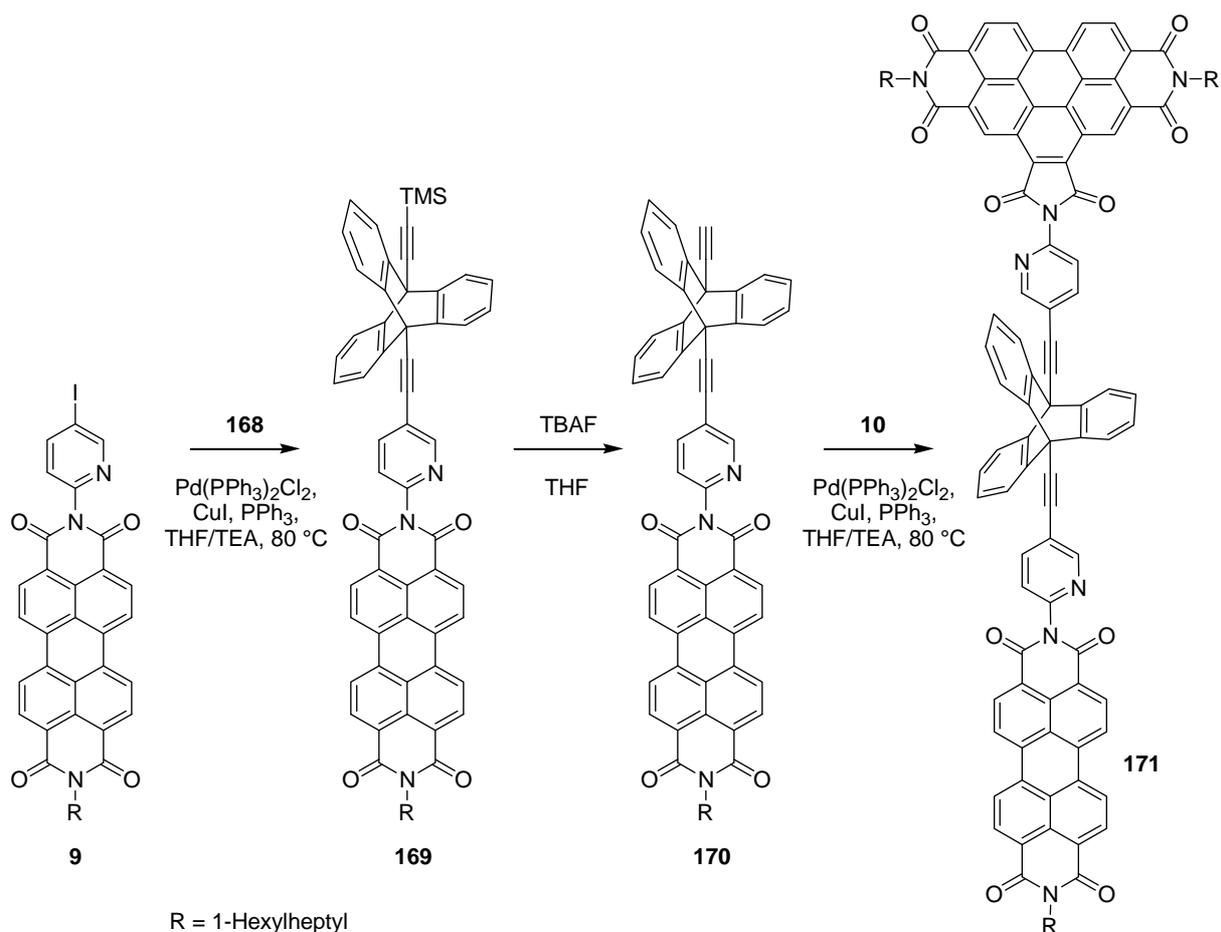


Abbildung 86: Syntheseweg des Farbstoffs **171**.

Abbildung 87 zeigt das Absorptionsspektrum von **171**. Das Spektrum entspricht dem erwarteten Muster für einen Benzoperylen-Perylen-Bichromophor. Im Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) ist zu erkennen, dass trotz der orthogonalen Orientierung der beiden Farbstoffeinheiten zueinander und eines dreifach benzoanellierten Bicyclo[2.2.2]octan-Spacers, ein sehr effizienter *Förster*-Resonanzenergietransfer stattfindet. Für die Anregung des kürzerwellig absorbierenden Energiedonors bei $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$ findet man eine Fluoreszenzquantenausbeute des Energieakzeptors von 96 %. Im Vergleich mit dem einfach benzoanellierten bicyclo[2.2.2]octanverbrückten Bichromophors **156** ($\Phi = 93 \%$) und dem ethanoanthracenverbrückten Bichromophors **164** ($\Phi = 94 \%$) hätte man eine Verringerung der Effizienz des Energietransfers, und damit eine geringere Fluoreszenzquantenausbeute erwartet. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine Eigenfluoreszenz des Energiedonors bei erwarteten $\lambda_{\text{max}} \sim 475 \text{ nm}$ ist kaum zu erkennen. Die Fluoreszenzeigenschaften der Perylen-Einheit ($\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) werden von der veränderten chemischen Umgebung nicht beeinflusst, so dass bei einer Anregungswellenlänge von 491 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe

bei 100 % ermittelt werden konnte. Zusätzlich wurden während den spektroskopischen Messungen durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Farbstofflösung die Pyridin-Einheiten protoniert. Das nun noch elektronenärmere System zeigte keine signifikanten Änderungen.

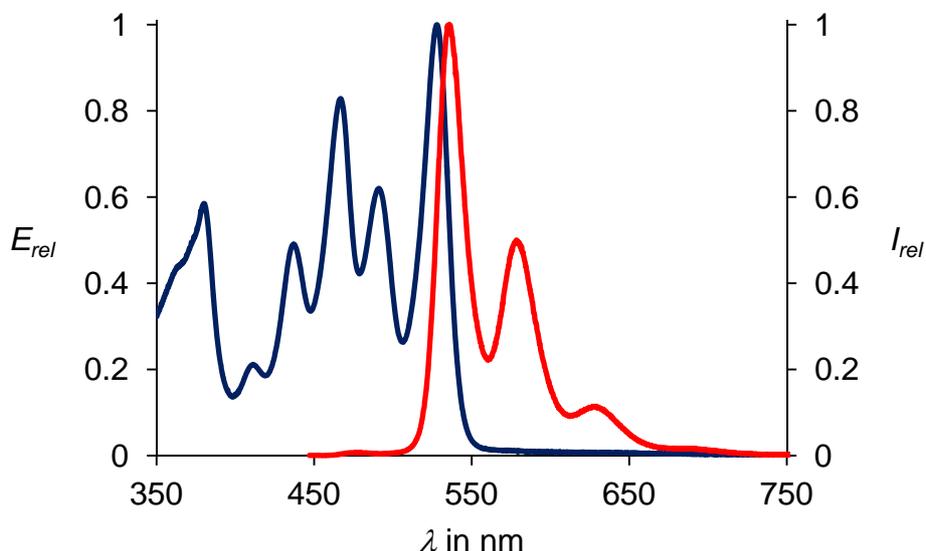


Abbildung 87: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) von **171** in Chloroform.

Die Verbindungen **51**, **156**, **164** und **171** sollen nun mittels zeitaufgelöste Kurzzeitspektroskopie insbesondere auf die *Förster*-Energietransferrate k_T hin untersucht werden. Falls hier eine Tendenz zu erkennen wäre, kann man einen Einfluss der Rigidität des Brückenmoleküls auf den *Förster*-Resonanzenergietransfer bestimmen. Zur Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit lagen die Messergebnisse noch nicht vor.

3.2 Einfluss des Abstands R auf den Förster-Resonanzenergietransfer

In den vorangegangenen Kapiteln stellte man eine Reihe von Modellfarbstoffen dar bei denen durch eine orthogonale Orientierung der Übergangsdipolmomente des Energiedonors und -akzeptors ein Förster-Resonanzenergietransfer unterbunden werden sollte. Durch die Variation der Brückenmoleküle wurde versucht, die beiden Farbstoffmoleküle voneinander zu entkoppeln. Jedoch konnten weder orthogonal fixierende aromatische noch polycyclische aliphatische Spacer einen höchst effizienten Energietransfer verhindern. In diesem Kapitel soll nun versucht werden durch eine räumliche Separation des Donor-Akzeptor-Paars einen Förster-Resonanzenergietransfer zu unterbinden und die von Förster postulierte R^6 -Abhängigkeit des Energietransfers zu untersuchen (siehe Gleichung 2).

$$k_T = \frac{1000 \cdot (\ln 10) \cdot \kappa^2 \cdot J(\lambda) \cdot \phi_D}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_A \cdot \tau_D \cdot R^6} \quad (2)$$

Aus der Gleichung (2) ist zu erkennen, dass der Abstand indirekt proportional mit der sechsten Potenz den größten Einfluss auf die Förster-Energietransferrate k_T besitzt. Eine Abnahme des Energieübertrags müsste durch eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute sowie einer Zunahme der Eigenfluoreszenz des Energiedonors zu beobachten sein. Als Brückenmoleküle für die Modellsysteme mit zunehmender Separation sollen die bereits erfolgreich erprobten 1,4-Diethinylbicyclo[2.2.2]octan-Einheiten verwendet werden. Diese Synthesebausteine eignen sich, von den bisher verwendeten Spacer-Einheiten, am besten, da sie eine starre, stäbchenförmige Fixierung der Moleküle erlauben. Somit ist gewährleistet, dass das Donor-Akzeptor-Paar auf maximalen Abstand gehalten wird. Zudem sind sie durch ihre aliphatische Struktur weniger oxidationsempfindlich als z. B. Polyphenylene.

Als erstes wurde nun ein zweifach bicyclo[2.2.2]octanverbrückter Benzoperylen-Perylen-Bichromophor dargestellt. Hierfür benötigte man das entsprechende Benzoperylen-Derivat mit funktionellem Bicyclo[2.2.2]octan und terminalem Alkin **172** um es dann mit dem analogen Perylen-Derivat **50** in einer *Glaser-Kupplung*^[107] umzusetzen.

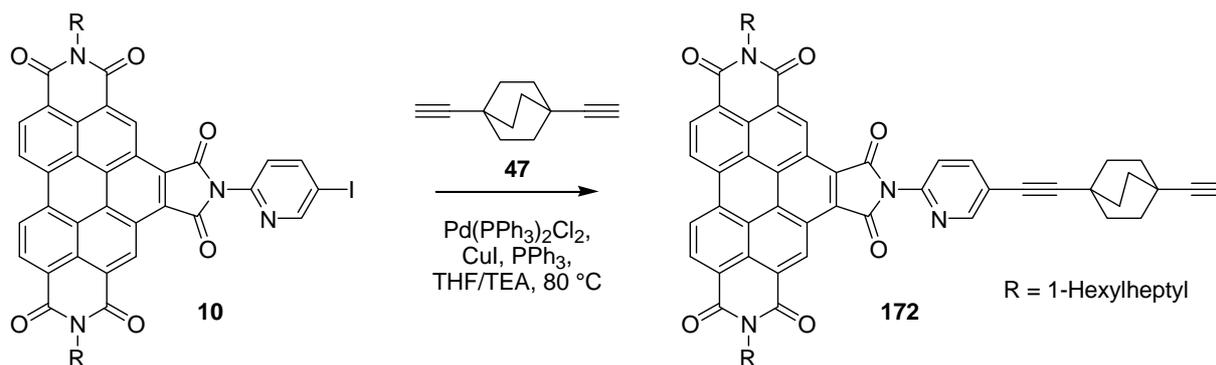


Abbildung 88: Darstellung des Benzoperylentrisimids **172**.

In einer palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* konnte das Benzoperylentrisimid **10** mit 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan (**47**) zum Farbstoff **172** umgesetzt werden (siehe Abbildung 88). Durch die Zugabe eines fünffach molaren Überschusses des Spacermoleküls **47**, sowie der Verkürzung der Reaktionszeit auf zwei Stunden, wurden Nebenreaktionen, wie die Homokupplung der Farbstoffe, deutlich verringert. Der neue Farbstoff **172** konnte mit einer Ausbeute von 19 % elementaranalysenrein gewonnen werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **172** sind für Benzoperylentrisimide typisch. Es konnte eine Fluoreszenzquantenausbeute von 18 %, sowie eine Fluoreszenzlebensdauer von 5.9 ns bestimmt werden.

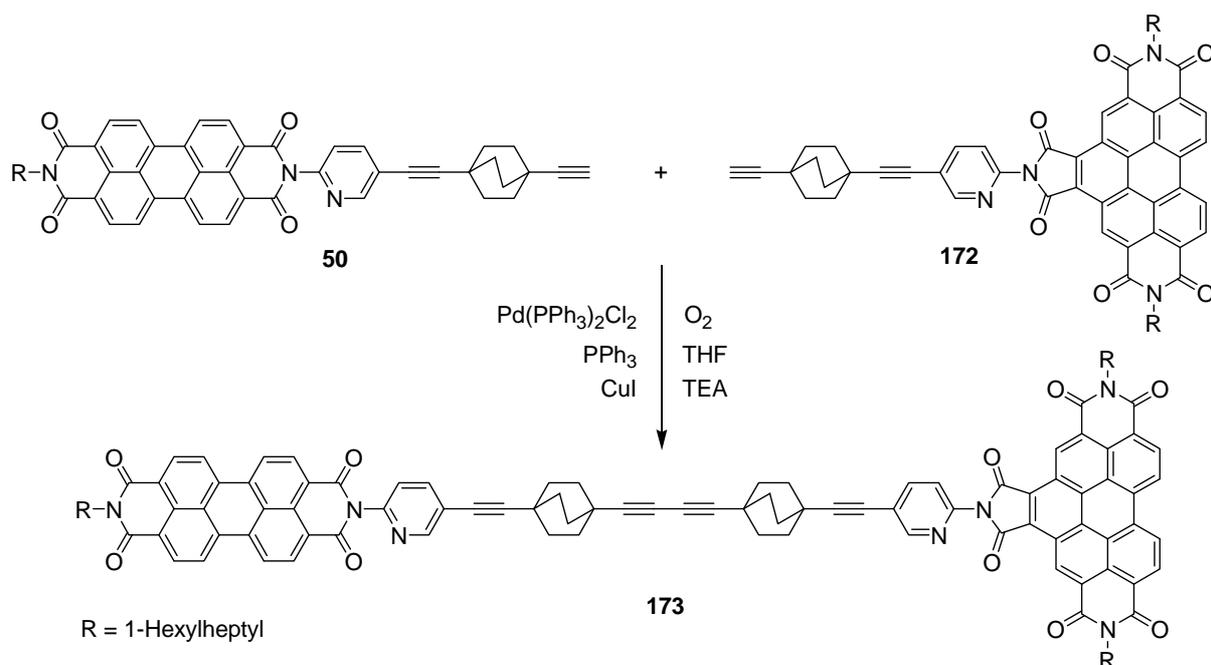


Abbildung 89: Darstellung des Farbstoffs **173**.

Mit einer modernen Variante der oxidativen *Glaser-Kupplung*, welche sich durch die Verwendung eines Pd(II)/Cu(I)-Co-Katalysatorsystems und Triethylamin als Base auszeichnet,^[108] konnte der Benzoperylen-Perylen-Bichromophor **173** dargestellt werden. Durch säulenchromatographische Aufreinigung konnte **173** von den Homokupplungen befreit und in einer Ausbeute von 27 % analysenrein gewonnen werden. Der intramolekulare Donor-Akzeptor-Abstand R der Chromophore wurde durch Rechnungen auf 41 Å bestimmt.

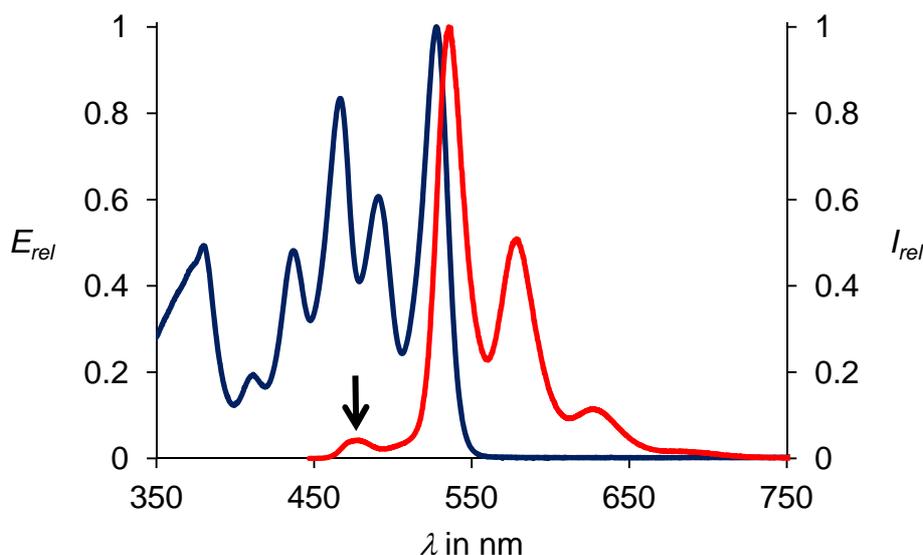


Abbildung 90: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von **173** in Chloroform.

In Abbildung 90 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von **173** in Chloroform gezeigt. Das Absorptionsspektrum ist deckungsgleich mit den bisherigen UV/Vis-Spektren der Benzoperylen-Perylen-Bichromophore. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich aus der Summe der Einzelspektren zusammensetzt. Hingegen findet man im Fluoreszenzspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm eine deutliche Abweichung von den bisherigen Modellfarbstoffen. Bei einer Anregung des Energiedonors, dem Benzoperylentrisimid, ist nicht mehr nur noch eine Fluoreszenz des Energieakzeptors, dem Perylenbisimid, zu beobachten, sondern auch eine des Benzoperylentrisimids ($\lambda_{\text{max}} = 479 \text{ nm}$). Eine Messung der Fluoreszenzquantenausbeute von **173** ergab ebenfalls ungewöhnliche Ergebnisse. Bei einer Anregung des Donors bei 437 nm wurde eine Quantenausbeute von 84 % bestimmt. Wurde der Energieakzeptor bei 491 nm angeregt erhielt

man eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 %. Diese Werte sprechen dafür, dass durch die Separation der Chromophore die Förster-Energietransferrate k_T Größenordnungen annimmt, die sie in Konkurrenz mit der Fluoreszenzlebensdauer τ der Benzoperyl-trisimid-Einheit (~ 5.9 ns) bringt.

Für eine weitere Separation der Chromophore wurde ein Synthesebaustein benötigt, welcher es ermöglicht die Farbstoffeinheiten weiter auf Abstand zu bringen (siehe Abbildung 91). Hierfür wurde das monosilylierte 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan **48** in einer *Glaser-Homokupplung* zum Dimer **174** umgesetzt. Das bisher nicht in der Literatur bekannte Tetraim **174** wurde für die weitere Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid zur Verbindung **175** entschützt.

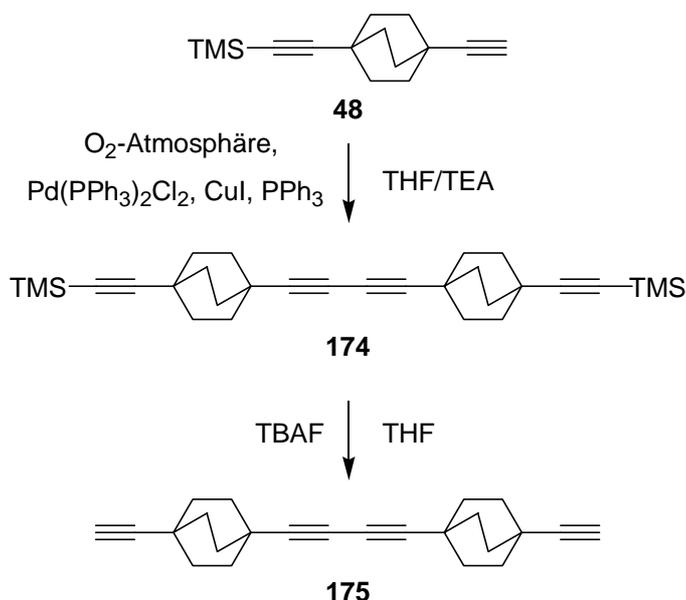
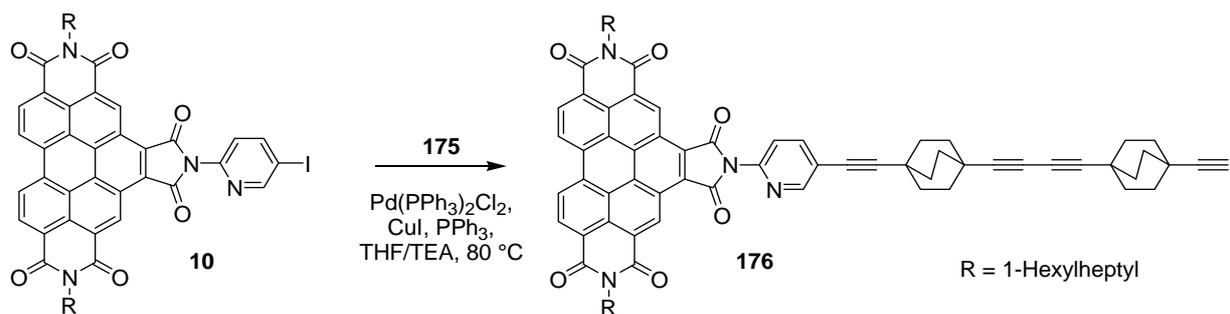
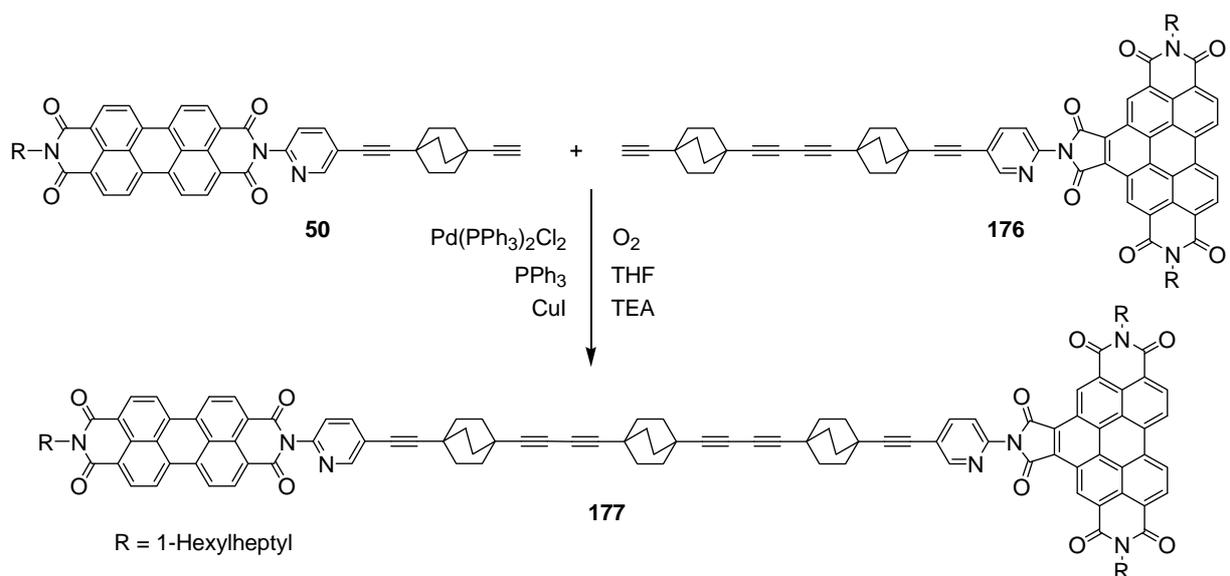


Abbildung 91: Zweistufige Synthese von Bis(1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octan) (**175**).

Die Bicyclo[2.2.2]octan-Dimere **174** und **175** besitzen eine deutlich geringe Löslichkeit in Dichlormethan als die Monomere **47** und **48**. Nebenprodukte, wie z. B. Bicyclo[2.2.2]octan-Trimere oder Oligomere, sind in Dichlormethan fast unlöslich und können durch eine Filtration über Kieselgel entfernt werden. Die flüchtigeren Monomere wurden durch Sublimation im Vakuum von den Dimeren getrennt.

Abbildung 92: Darstellung des Farbstoffs **176**.

Anschließend konnte in einer palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* das Benzoperylentrisimid **10** mit Bis(1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octan) (**175**) zum Farbstoff **176** umgesetzt werden (siehe Abbildung 92). Durch die Zugabe eines zweifach molaren Überschusses des Spacermoleküls **175**, sowie der Verkürzung der Reaktionszeit auf zwei Stunden, wurden Nebenreaktionen, wie die Homokupplung der Farbstoffe, deutlich verringert. Der neue Farbstoff **176** konnte mit einer Ausbeute von 7% analysenrein gewonnen werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **176** sind für Benzoperylentrisimide typisch. Es konnte eine Fluoreszenzquantenausbeute von 10% bestimmt werden.

Abbildung 93: Darstellung des Farbstoffs **177**.

Analog zur Darstellung von **173** wurde in einer Variante der oxidativen *Glaser-Kupplung* aus den Farbstoffen **50** und **176** der Benzoperylen-Perylen-Bichromophor **177** dargestellt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung konnte **177** von den Homokupplungsprodukten befreit und in einer Ausbeute von 52 % analysenrein gewonnen werden. Damit ist es gelungen einen weiteren Benzoperylen-Perylen-Bichromophor mit möglichst großer räumlicher Trennung zu synthetisieren. Der intramolekulare Donor-Akzeptor-Abstand R der Chromophore wurde durch Rechnungen auf 50 Å bestimmt.

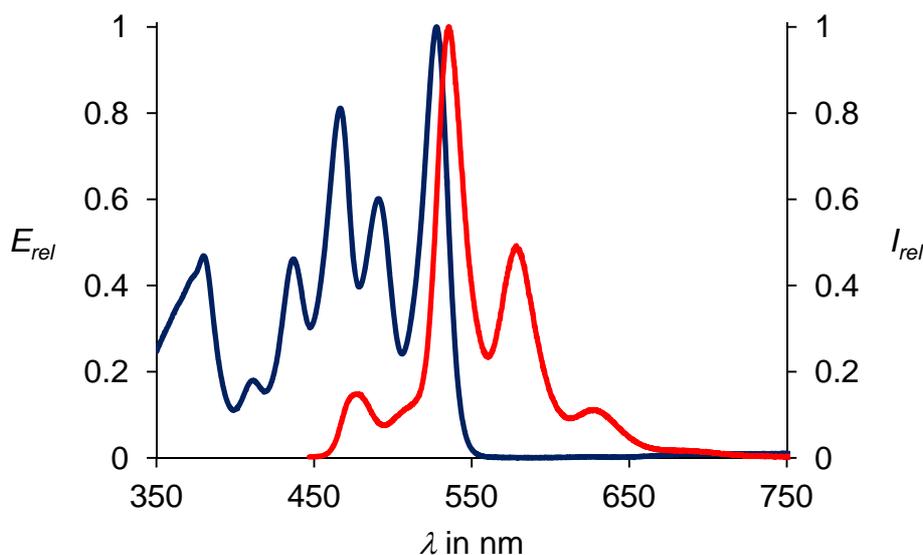


Abbildung 94: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{exc} = 437$ nm) von **177** in Chloroform.

Abbildung 94 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{exc} = 437$ nm) von **177** in Chloroform. Das Absorptionsspektrum ist, wie erwartet, deckungsgleich mit den bisherigen UV/Vis-Spektren der Benzoperylen-Perylen-Bichromophore. Es bildet die Summe der Einzelspektren der jeweiligen Chromophore. Hingegen findet man im Fluoreszenzspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 437 nm nun eine doch sehr deutliche Abweichung von den bisherigen Modellfarbstoffen. Bei einer Anregung des Energiedonors, dem Benzoperylentrisimid, ist nicht mehr nur noch die Fluoreszenz des Energieakzeptors, dem Perylenbisimid, zu beobachten, sondern auch die erste Bande des Benzoperylentrisimids ($\lambda_{max} = 477$ nm). Dieses Phänomen der abstandsbedingten dualen Fluoreszenz der Chromophore wurde schon bei Farbstoff **173** beobachtet und ist ein Beleg für die Abstandsabhängigkeit des Förster-Resonanzenergietransfers. Eine Messung der

Fluoreszenzquantenausbeute von **177** bestätigt die Abnahme des Energietransfers mit dem Abstand der Chromophore zueinander. Bei einer Anregung des Donors bei 437 nm wurde eine Quantenausbeute des Akzeptors von 67 % bestimmt. Wurde der Energieakzeptor bei 491 nm angeregt erhielt man eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 %.

Für die Darstellung eines Modellfarbstoffs mit vier Spacer-Einheiten benötigte man das entsprechende Perylen-Derivat.

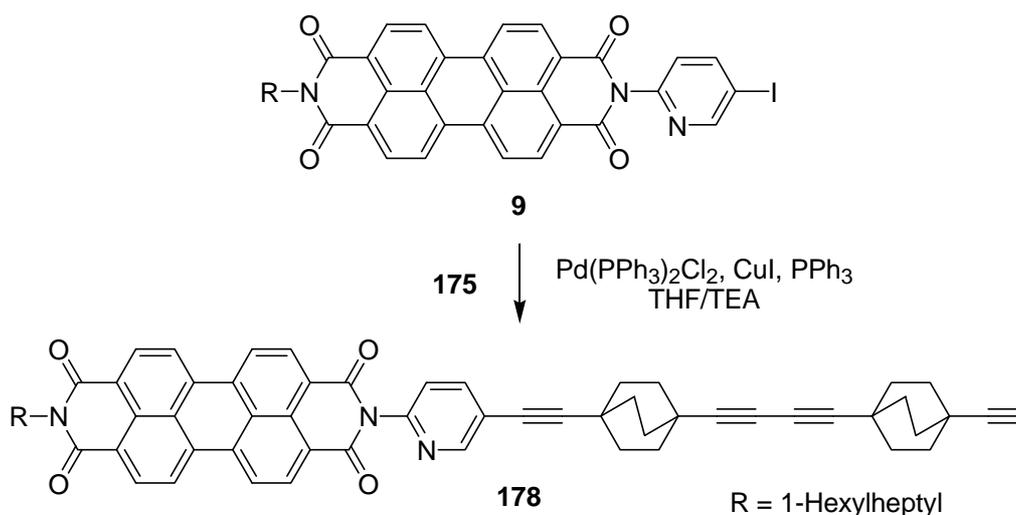


Abbildung 95: Darstellung des Farbstoffs **178**.

Mittels einer palladiumkatalysierten *Sonogashira-Reaktion* konnte der Iodpyridinfarbstoff **9** mit Bis(1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octan) (**175**) zum Farbstoff **178** umgesetzt werden. Durch die Zugabe eines zweifachen molaren Überschusses des Spacermoleküls **175**, sowie der Verkürzung der Reaktionszeit auf eineinhalb Stunden, wurden Nebenreaktionen, wie die Homokupplung der Farbstoffe, deutlich verringert. Der neue Farbstoff **178** konnte mit einer Ausbeute von 36 % analysenrein gewonnen werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **178** sind für Perylenbisimide typisch und identisch mit jenen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**).

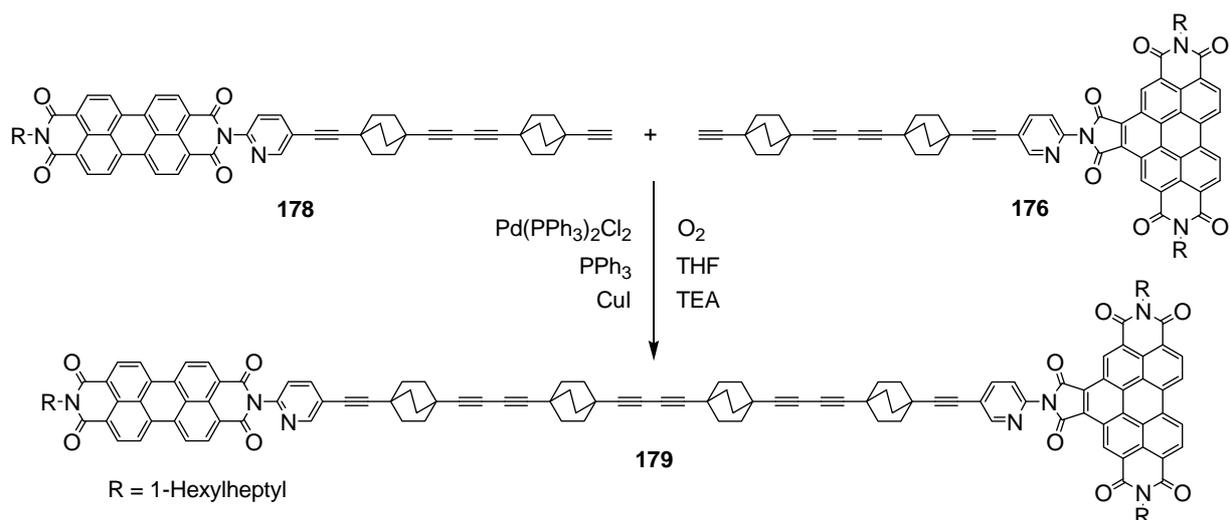


Abbildung 96: Darstellung des Farbstoffs **179**.

Analog zur Synthese der Bichromophore **173** und **177** wurde in einer Variante der oxidativen *Glaser-Kupplung* aus den Farbstoffen **176** und **178** der Benzoperylen-Perylen-Bichromophor **179** dargestellt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung konnte **179** von den Homokupplungsprodukten befreit und in einer Ausbeute von 23 % analysenrein gewonnen werden. Der intramolekulare Donor-Akzeptor-Abstand R der Chromophore wurde durch Rechnungen auf 58 Å bestimmt.

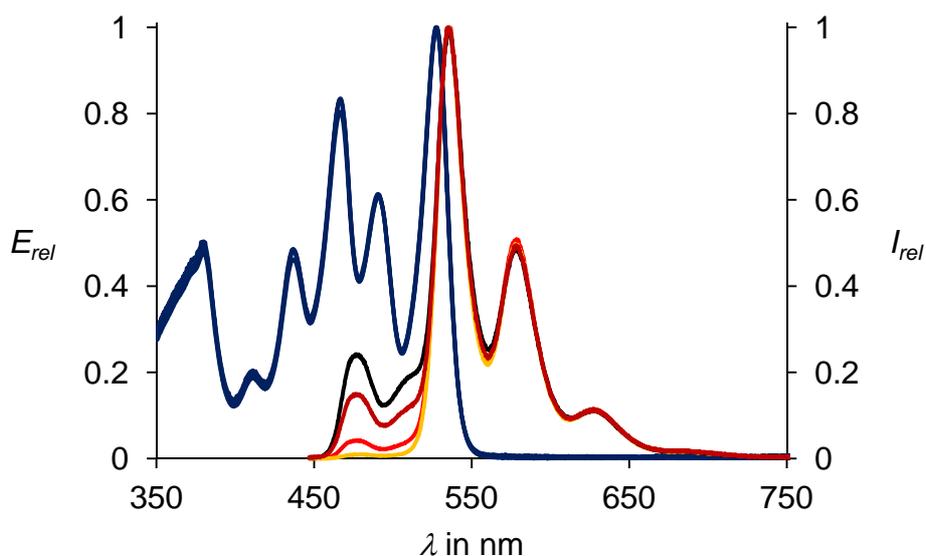


Abbildung 97: Absorptions- (alle blau) und Fluoreszenzspektren (alle $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von **51** (orange), **173** (rot), **177** (dunkelrot) und **179** (schwarz) in Chloroform.

Abbildung 97 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von **51**, **173**, und **177** im Vergleich mit **179** in Chloroform. Alle Absorptionsspektren sind weitgehend deckungsgleich mit den bisherigen UV/Vis-Spektren von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren. Hingegen deuten die Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) eindeutig auf eine Abstandsabhängigkeit hin. Vom Farbstoff mit nur einer Bicyclo[2.2.2]octan-Einheit **51** hin zum Farbstoff mit vier Spacer-Einheiten **179** beobachtet man eine exponentielle Zunahme der dualen Fluoreszenz. Die Fluoreszenzquantenausbeuten ($\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) nehmen von 96 % (**51**), über 84 % (**173**) und 67 % (**177**) auf 52 % für **179** ab (siehe Tabelle 4). Alle Bichromophore besitzen bei einer Anregung mit 491 nm eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 %.

Tabelle 4: Übersicht über die Fluoreszenzquantenausbeuten der Modellfarbstoffe.

Farbstoff	Donor-Akzeptor-Abstand [\AA]	FQA (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) ^a
51	29	0.96
173	41	0.84
177	50	0.67
179	58	0.52

^a Referenz: C-25 (**7**) mit $\Phi = 1.00$.

Nach der erfolgreichen Synthese der neuen Modellfarbstoffe, deren Chromophore unterschiedliche Abstände zueinander einnehmen, sollte nun die Lösungsmittelabhängigkeit des Förster-Resonanzenergietransfers untersucht werden. Bisher wurden alle Farbstoffe in Chloroform ausgemessen. Ein weiteres organisches Lösungsmittel, in dem sich S-13 (**4**) dank seiner langen Alkylketten sehr gut löst, ist Toluol. In diesem aprotischen apolaren Lösungsmittel konnten die Modellfarbstoffe **51**, **173**, und **177** in Lösung gebracht werden. Der vierfach bicyclo[2.2.2]octanverbrückte Bichromophor **179** ließ sich nicht mehr ausreichend in Toluol lösen, sondern zeigte eine Aggregation bei bereits niedrigen Konzentrationen.

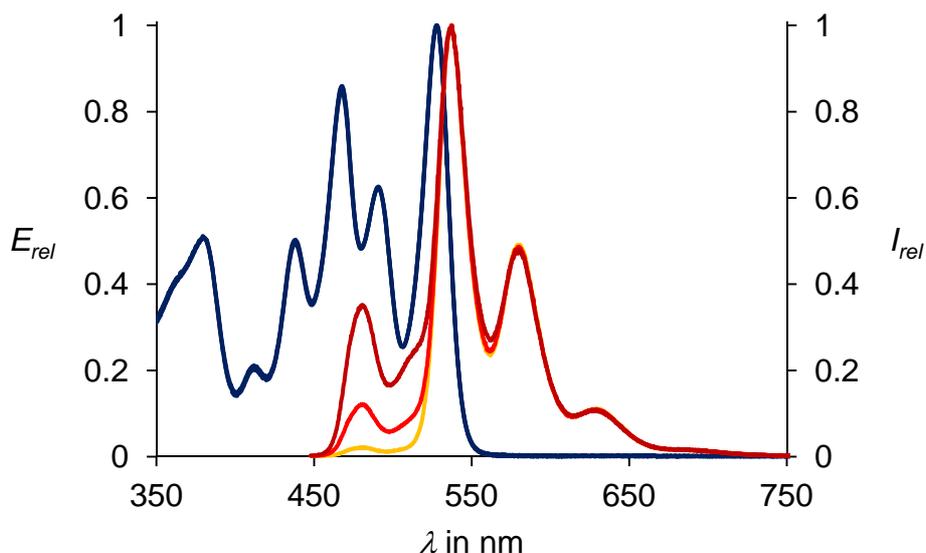


Abbildung 98: Absorptions- (alle blau) und Fluoreszenzspektren (alle $\lambda_{\text{exc}} = 438 \text{ nm}$) von **51** (orange), **173** (rot) und **177** (dunkelrot) in Toluol.

In der Abbildung 98 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 438 \text{ nm}$) von **51**, **173** und **177** in Toluol gezeigt. Die UV/Vis-Spektren sind deckungsgleich zueinander und typisch für Benzoperylen-Perylen-Bichromophore. Die Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 438 \text{ nm}$) von **51**, **173** und **177** zeigen deutlich unterschiedliche relative Intensitäten im Vergleich zu den Fluoreszenzspektren der gleichen Farbstoffe in Chloroform (siehe Abbildung 97). Die Tendenz ist jedoch die gleiche: je größer der Abstand der Chromophore zueinander ist desto größer wird der Anteil der Fluoreszenz des Energiedonors ($\lambda = 479 \text{ nm}$). Diese Lösungsmittelabhängigkeit der Energietransferrate k_T wurde bereits am Modellfarbstoff **8** von Thorwart *et al.*^[109] untersucht. Bei Farbstoff **8** liegt die Energietransferrate k_T bei 9.4 ps. Da jedoch die Fluoreszenzlebensdauer des Energiedonors τ_D mit 5.9 ns um das 500-fache länger ist als der konkurrierende Energietransfer, beobachtete man keine Fluoreszenz des Energiedonors. Die Modellfarbstoffe **51**, **173**, **177** und **179** besitzen jedoch eine Energietransferrate k_T , welche aufgrund der beobachteten dualen Fluoreszenz, direkt in Konkurrenz mit der Eigenfluoreszenz des Energiedonors steht. Es ist anzunehmen, dass diese Modellfarbstoffe Energietransferraten im Nanosekundenbereich besitzen. Eine abschließende Untersuchung dieser beiden konkurrierenden Effekte mittels Ultrakurzzeit-Spektroskopie steht noch aus.

Um die Lösungsmittelabhängigkeit weiter zu untersuchen, wurde als nächstes ein aprotisch polares Lösungsmittel verwendet. In Benzonitril, so auch in Cyclopentanon lösten sich wiederum nur die Farbstoffe **51**, **173** und **177**.

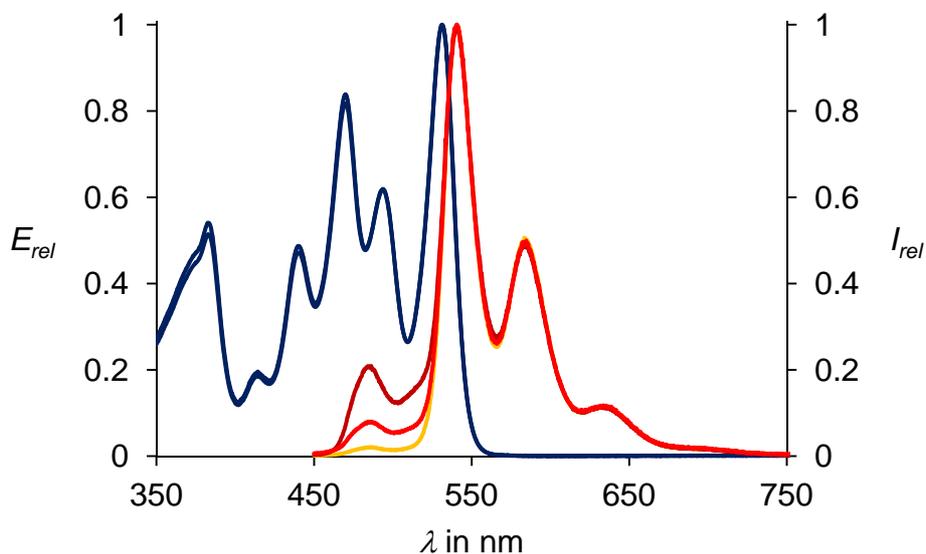


Abbildung 99: Absorptions- (alle blau) und Fluoreszenzspektren (alle $\lambda_{exc} = 441$ nm) von **51** (orange), **173** (rot) und **177** (dunkelrot) in Benzonitril.

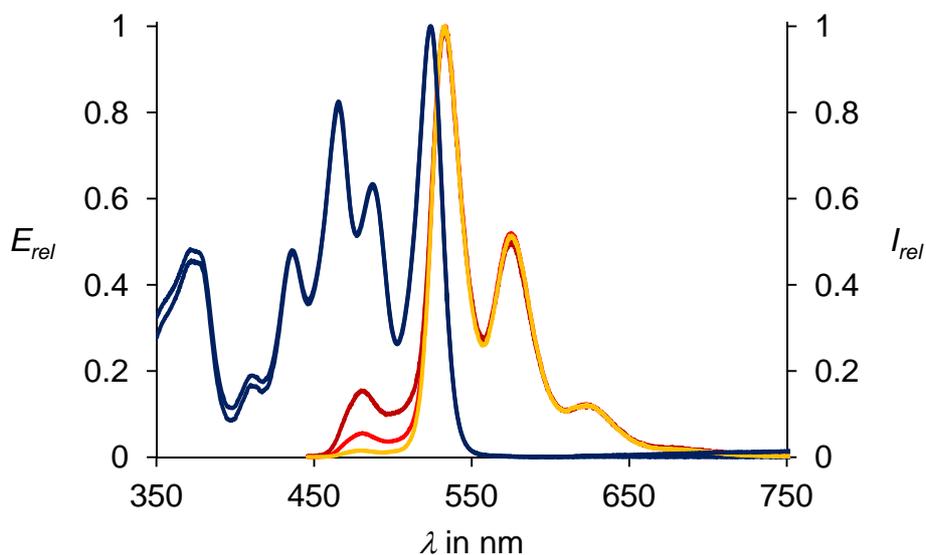


Abbildung 100: Absorptions- (alle blau) und Fluoreszenzspektren (alle $\lambda_{exc} = 437$ nm) von **51** (orange), **173** (rot) und **177** (dunkelrot) in Cyclopentanon.

In Abbildung 99 und Abbildung 100 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren (λ_{exc} (PhCN) = 441 nm, λ_{exc} (*c*-Pentanon) = 437 nm) von **51**, **173** und **177** in Benzonitril, bzw. Cyclopentanon gezeigt. Die Absorptionsspektren sind weitgehend deckungsgleich zueinander und entsprechen dem des Fluoreszenzstandards C-25 (**7**). Die Fluoreszenzspektren der Modellfarbstoffe **51**, **173** und **177** in Benzonitril und Cyclopentanon zeigen die gleiche Abstandsabhängigkeit des Förster-Resonanzenergietransfers wie in Chloroform und Toluol. Vergleicht man die jeweiligen relativen Intensitäten der ersten Fluoreszenzbande des Benzoperylenteils, und somit indirekt die Energietransferraten miteinander, so liegen diese zwischen den Intensitäten der Banden in Chloroform und Toluol.

Ein protisches Lösungsmittel, in welchem sich S-13 (**4**) und seine Derivate lösen ist Benzylalkohol.

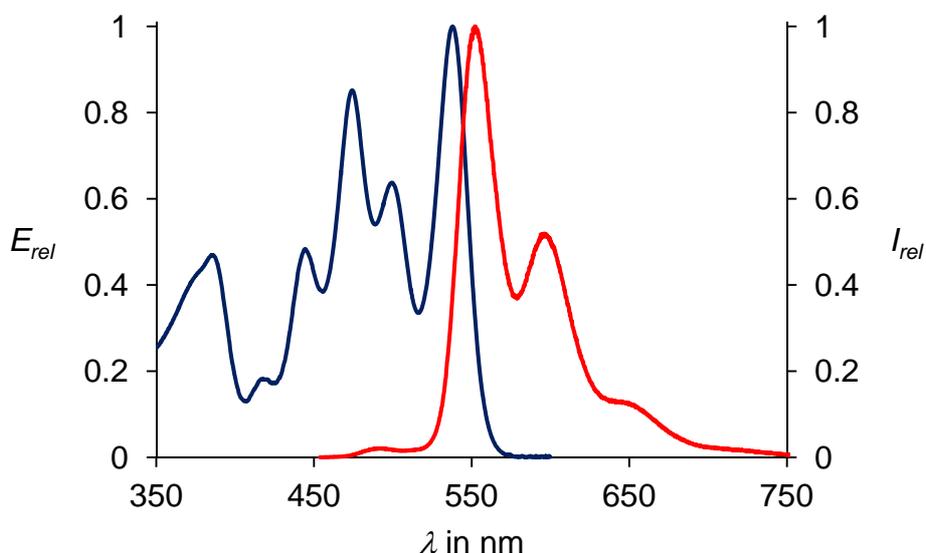


Abbildung 101: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm) von **51** in Benzylalkohol.

Abbildung 101 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **51** in Benzylalkohol. Die höheren Homologen **173**, **177** und **179** zeigten ein extrem schwaches Löslichkeitsverhalten in Benzylalkohol und konnten deswegen nicht ausgemessen werden. In der Abbildung ist zu erkennen, dass Benzylalkohol in etwa den gleichen Einfluss auf die Energietransferrate k_T besitzt wie die aprotisch polaren Lösungsmittel Benzonitril und Cyclopentanon.

Weitere Lösungsmittel wurden getestet, jedoch erwiesen sich die Modellfarbstoffe entweder als schwer- oder unlöslich.

In der Tabelle 5 werden die Messergebnisse der Modellfarbstoffe **51**, **173**, **177** und **179** in den verschiedenen Lösungsmitteln zusammengefasst.

Tabelle 5: Relative Intensitäten der Modellfarbstoffe **51**, **173**, **177** und **179** im Überblick.

Verbindung	Donor-Akzeptor- Abstand [Å]	I_{rel} der ersten Fluoreszenzbande ^a	Lösungsmittel
51	29	0.009	CHCl ₃
51	29	0.015	<i>c</i> -Pentanon
51	29	0.021	BnOH
51	29	0.021	PhCN
51	29	0.021	PhMe
173	41	0.042	CHCl ₃
173	41	0.055	<i>c</i> -Pentanon
173	41	0.078	PhCN
173	41	0.120	PhMe
177	50	0.149	CHCl ₃
177	50	0.152	<i>c</i> -Pentanon
177	50	0.208	PhCN
177	50	0.350	PhMe
179	58	0.238	CHCl ₃

^a bezogen auf die Hauptbande.

Die Fluoreszenzmessungen ergeben, dass die Energietransferrate k_T einerseits abhängig vom Abstand der Chromophore zueinander aber jedoch auch von äußeren Faktoren, wie dem Lösungsmittel, ist. So wurde von *Thorwart et al.*^[109] neben der Lösungsmittelabhängigkeit auch eine Temperaturabhängigkeit der Energietransferrate k_T gefunden. Diesen Energietransfer, welcher aufgrund von Wechselwirkungen mit seiner Umgebung nicht nach der klassischen *Förster*-Theorie beschrieben werden kann, wird in der Literatur als „noise-induced“ FRET^[109] bezeichnet. Außerdem wurde bei Donor-Akzeptor-Abständen unterhalb von 15 Å eine R^3 -Relation beobachtet. Für einen Modellfarbstoff mit einem Abstand von 25 Å ergab sich wieder eine der *Förster*-Theorie entsprechende R^6 -Relation.

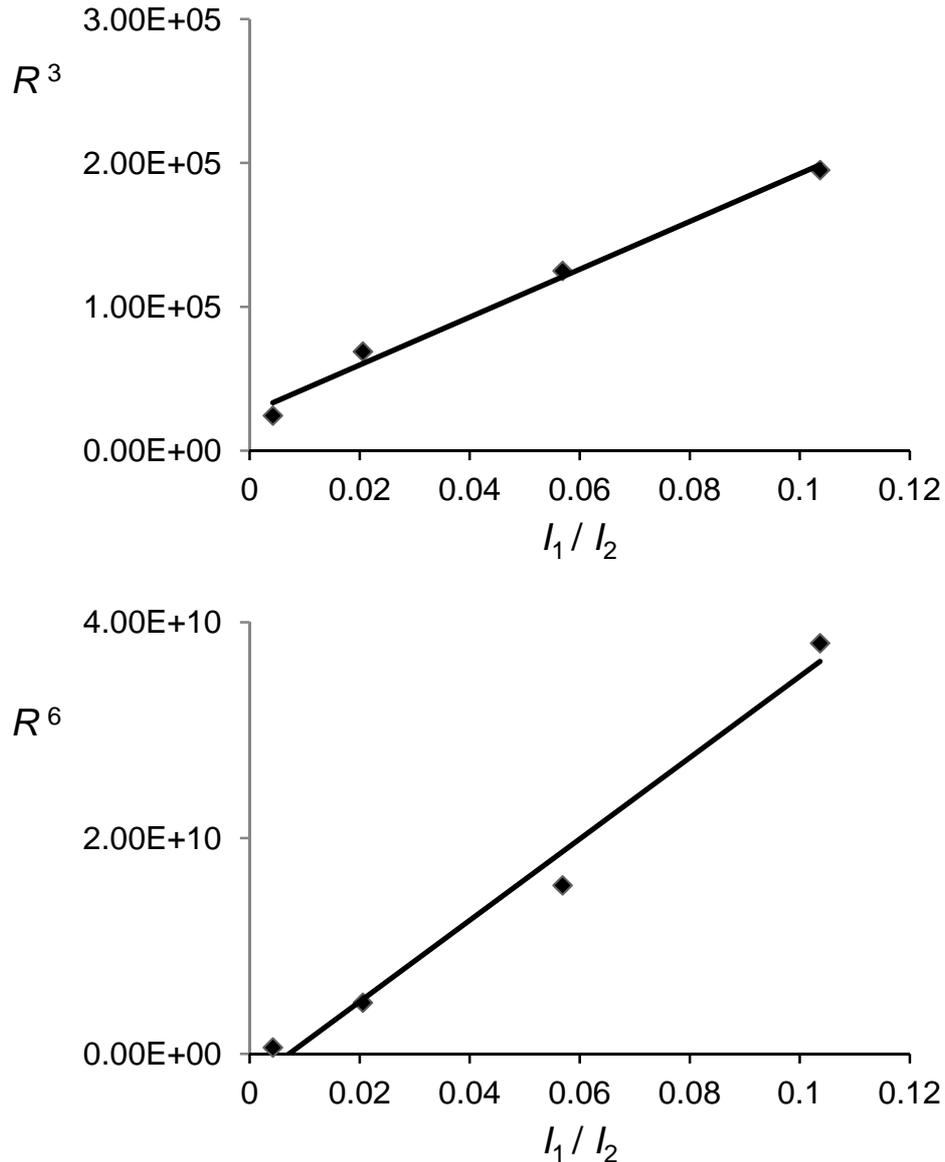


Abbildung 102: Vergleich von R^3 - und R^6 -Relationen. I_1 = Integral der Emission des Energiedonors bei $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm; I_2 = Integral der Emission des Energieakzeptors bei $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm.

In den Diagrammen der Abbildung 102 wurden die Abstände R entweder in der dritten oder sechsten Potenz gegen das Integralverhältnis I_1/I_2 aufgetragen. Mit den experimentellen Daten kann die Tendenz einer R^6 -Relation für größere Donor-Akzeptor-Abstände weitergeführt werden.

3.3 Funktionalisierung von metall-organischen Gerüsten mit Perylenfarbstoffen

3.3.1 Einleitung

Metall-organische Gerüste (*engl.* metal-organic frameworks, MOF) sind poröse Materialien, die aus Metallionen (*engl.* secondary building units, SBU) und organischen Molekülen (Linkern) als Verbindungselementen zwischen den Metallionen aufgebaut sind. MOFs sind aussichtsreiche Kandidaten für eine Reihe von Anwendungen wie z. B. Katalyse, Gasspeicherung, Gasseparation, Nanoreaktoren, Trocknung oder auch für die gezielte Freisetzung von Arzneimitteln.^[110,111] Erstmals wurden MOFs im Jahr 1965 in der Literatur beschrieben, allerdings ohne große Aufmerksamkeit zu erregen.^[112] In den 90er Jahren stieg die Zahl an Publikationen in diesem Forschungsgebiet stark an. Heute erfreut sich dieser Forschungsbereich großer Beliebtheit, was zu mehreren tausend Publikationen pro Jahr führt.^[110] Das große Interesse an den MOFs liegt begründet in ihren einzigartigen Eigenschaften. Besonders hervorzuheben sind die Kristallinität, die sehr hohen spezifischen Oberflächen, die einfache Herstellbarkeit, eine große Anzahl an möglichen Strukturen mit unterschiedlicher Porosität und die verschiedensten Möglichkeiten sie zu funktionalisieren. Aus diesen Attributen resultiert eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten.

Es konnten in den letzten beiden Jahrzehnten eine Reihe von MOFs entwickelt werden, welche meist unter milden Synthesebedingungen dargestellt werden können. Diese sind sehr kristallin, hoch porös und temperaturstabil bis 400 °C.^[113] Meistes zeigen jedoch die Netzwerke eine nicht zufriedenstellende chemische Stabilität (z. B. gegen Säuren, Basen oder Feuchtigkeit).^[114] Ein wichtiges Ziel der MOF-Forschung ist es deshalb chemisch resistente MOFs zu entwickeln, die stabil unter Umweltbedingungen und aggressiven Lösungen sind.

Unter gegebenen Reaktionsbedingungen selbstassemblieren sich die Metallionen und die Linkermoleküle zu einer porösen kristallinen Struktur.^[115] So gilt MOF-5 als typisches Beispiel für die Synthese und den Aufbau des Netzwerkes (siehe Abbildung 103). Dieser Festkörper wird durch Erhitzen einer Mischung aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Terephthalsäure in *N,N*-Diethylformamid (DEF) bei 105 °C in einem geschlossenen Gefäß hergestellt.^[116] Die Metallionen in den Ecken der MOF Struktur sind Zn_4O^{6+} -Cluster, die Linker aus Terephthalsäure bilden die Kanten. Die Reaktion von Metallionen und Linkermolekülen bildet so eine ausgedehnte dreidimensionale Struktur mit untereinander verbundenen Poren

mit Öffnungen von 0.8 nm Durchmesser und Porengrößen von 1.2 nm sowie BET-Oberflächen^{xiii} bis zu 3800 m²/g.^[117,118,119]

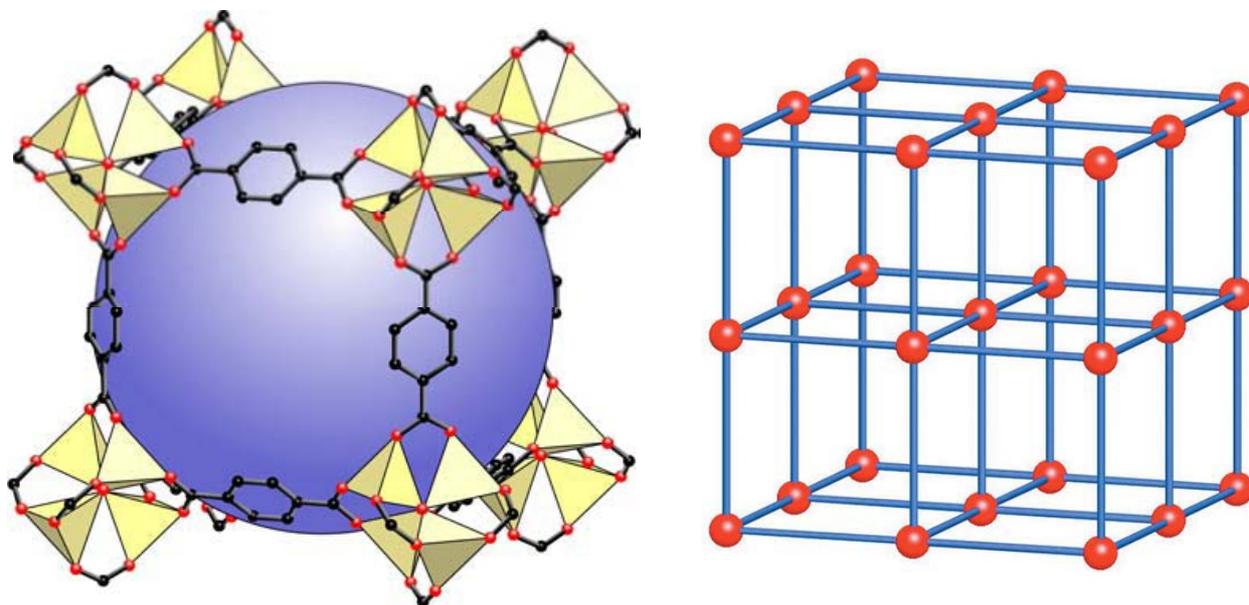


Abbildung 103: Links: Struktur von MOF-5. Rechts Kugel-Stab-Modell der Struktur von MOF-5.^[117,120]

Die linke Grafik in Abbildung 103 zeigt die kubische Struktur des MOF-5 bestehend aus Zn_4O^{6+} -Clustern (Ecken) und Terephthalsäure-Linkern (Kanten). Zink-, Sauerstoff-, und Kohlenstoffatome werden mit gelben Polyedern, roten, bzw. schwarzen Kugeln symbolisiert. Wasserstoffe werden der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt. Die große blaue Kugel besitzt den größtmöglichen *Van-der-Waals-Radius*, der in den Hohlraum passt, ohne das Netzwerk zu berühren. Die rechte Graphik zeigt die kubische Struktur von MOF-5 bestehend aus Zn_4O^{6+} -Clustern (rote Kugeln) und Terephthalat (blaue Stäbe) als Kugel-Stab-Modell.

Eine erfolgreiche MOF-Synthese hängt von sehr vielen Parametern ab, gelingt meist jedoch unter milden solvothermalen Bedingungen (< 250 °C). Dabei verringern sich die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und erhöhen sich die Bildungstendenzen des MOF-Gerüsts. Alternativ können auch andere Synthesewege genutzt werden, wie z. B. elektrochemische oder Mikrowellensynthesen.^[115] MOFs können aus einer Vielzahl von Metallkationen bzw. Clustern aufgebaut werden, vor allem aus zwei-, drei- und vierwertigen Kationen (z. B. Zn, Fe, Cr, Al oder Zr). Als Linker dienen eine Reihe von organischen Molekülen, welche sich in der Anzahl und Orientierung ihrer

^{xiii} BET steht für Brunauer-Emmett-Teller.

Bindungsstellen unterscheiden. Herauszuheben sind Terephthalsäure- oder Trimesinsäurederivate. Aber auch neutrale Liganden wie z. B. 1,2,4-Triazol oder Pyridinderivate werden als Konnektoren eingesetzt.

3.3.2 Funktionalisierung der unterkoordinierten Metallzentren von MIL-101(Cr) mit Perylenfarbstoffen^[121]

Eine Möglichkeit der Funktionalisierung des porösen MOF-Gerüsts ist bei der Suche nach Anwendungsmöglichkeiten eminent wichtig. In der Literatur unterscheidet man zwischen drei Methoden der MOF-Funktionalisierung.^[122]

Bei der ersten Methode wird versucht die gewünschte Funktionalität in den Linker einzubauen bevor man daraus den MOF darstellt. Allerdings ist es oft nicht möglich, Linker dadurch mit speziellen und sterisch anspruchsvollen Funktionen in die MOF-Struktur einzubauen, da durch sie die MOF-Synthese erschwert oder unterbunden wird.^[123] Wegen den MOF-Synthesebedingungen sind thermisch labile bzw. stark löslichkeitssenkende sowie metallkoordinierende funktionelle Gruppen von dieser Methode ausgeschlossen.

Eine weitere Methode der Funktionalisierung des MOF-Gerüsts schaute man sich von der Natur ab. Analog zur posttranslationalen Modifikation von Proteinen wird diese Methode als postsynthetische Modifikation (PSM) bezeichnet.^[124] Hierfür werden die Linkermoleküle nach dem Einbau in das MOF-Gerüst funktionalisiert.

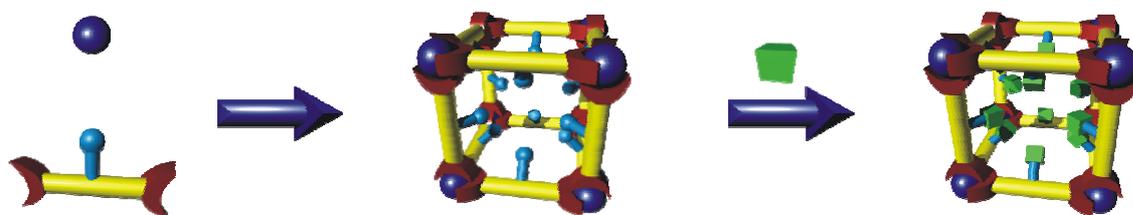


Abbildung 104: Methode der postsynthetische Modifikation.

Die Abbildung 104 zeigt das Konzept der postsynthetischen Modifikation. Zuerst wird der MOF aus den Metallionen (blaue Kugeln) und den organischen Linkermolekülen (gelbe Stäbchen) aufgebaut. Dabei zeichnen sich die Linker durch Ankergruppen (hellblaue Markierung), z. B. -NH_2 oder -CHO Gruppen, aus. Nach erfolgreicher Darstellung des Netzwerkes können unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Linkermoleküle mit einem Reaktanten (grüner Würfel) funktionalisiert werden. Diese Methode wird verwendet um eine große Anzahl an topologisch identischen, aber funktionell unterschiedlichen MOFs

herzustellen.^[123] So eignet sich z. B. 2-Aminoterephthalsäure als Linkermolekül, welches mit einer Reihe verschiedener Metallionen, u. a. Zink^[117], Zirconium^[125] und Aluminium,^[126] zu komplexen MOF-Strukturen assembliert. Die größte Herausforderung bei der PSM-Methode besteht darin, den MOF zu funktionalisieren ohne nennenswert das Gerüst zu zerstören. Die Anzahl der MOFs, die unter derartigen Bedingungen eingesetzt werden können, ist klein, daher sind die Möglichkeiten der PSM vor allem durch die meist stark begrenzte chemische Stabilität des MOF-Gerüsts limitiert.

Bei einer dritten Methode werden elektronenreiche Moleküle oder Chelatoren koordinativ an ungesättigte Metallzentren (*engl.* coordinatively unsaturated metal sites, CUS) gebunden. Das Ziel dieser Modifikation ist es, die ungesättigten Metallzentren zu nutzen und die gewünschten Funktionalitäten einzubringen.^[127] Diese Strategie basiert auf Lewis Säure-Base Wechselwirkungen, wobei die ungesättigten Metallzentren des MOFs als Lewis-Säure und die organischen Moleküle, mit z. B. Heteroatomen mit freien Elektronenpaaren, als Lewis-Basen agieren (siehe Abbildung 105).

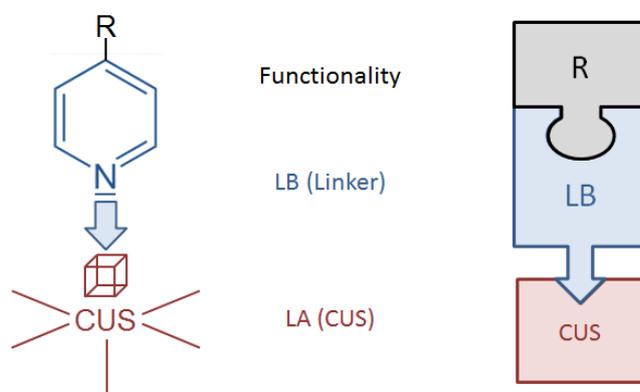


Abbildung 105: Schematische Darstellung des Konzepts der Funktionalisierung des MOFs basierend auf Lewis Säure-Base Wechselwirkungen (LB = Lewis base; LA = Lewis acid; CUS = coordinatively unsaturated metal sites).

Bisher gibt es auf diesem Gebiet der Derivatisierung des MOF-Gerüsts nur sehr wenige publizierte Forschungsergebnisse.^[128,129,130] Zudem beschäftigen sich all diese Literaturstellen mit dem Einbringen von Katalysatoren an die ungesättigten Metallzentren des MOFs. Trotzdem besitzt diese Strategie einen entscheidenden Vorteil. Die gewünschten Moleküle, inklusive Ankergruppen (z. B. Pyridine oder Amine), können im Voraus, ohne Kontakt mit dem MOF Gerüst, synthetisiert werden. Somit können auch fragilere MOFs funktionalisiert

werden. Die Funktionalisierung des Gerüsts wird durch Erhitzen des MOFs und der gewünschten organischen Verbindung mit Ankergruppe in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt.

Der kritische Punkt dieser Methode der Modifikation ist die Stabilität der koordinativen Lewis Säure-Base Bindung. Diese Wechselwirkungen hängen natürlich von den Lewis-Aciditäten und Lewis-Basizitäten der jeweiligen Systeme ab. Es ist bekannt, dass Systeme mit Basen wie Pyridin oder Ammoniak mit entsprechend starken Säuren u. a. im Vakuum bei hohen Temperaturen sehr stabil sind.^[131,132] Es soll nun an geeigneten Verbindungen untersucht werden, wie stabil diese koordinativen Bindungen in Lösung sind. Dazu wählte man die Klasse der Perylenbisimid-Farbstoffe, da diese durch *sec*-Alkylreste in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften auch in sehr geringen Mengen spektroskopisch detektierbar sind. Zudem könnten Fluoreszenzfarbstoffe bei einer Weiterentwicklung des Systems zu einem MOF-Chemosensor als Transducerkonzept fungieren.^[133,134,135] Als Ankergruppe wurde der Heterocyclus Pyridin verwendet, da dieser durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff an ein ungesättigtes Metallzentrum binden kann.

Zunächst wurden die gewünschten Perylenfarbstoffe mit einer Pyridin-Ankergruppe dargestellt (siehe Abbildung 106).

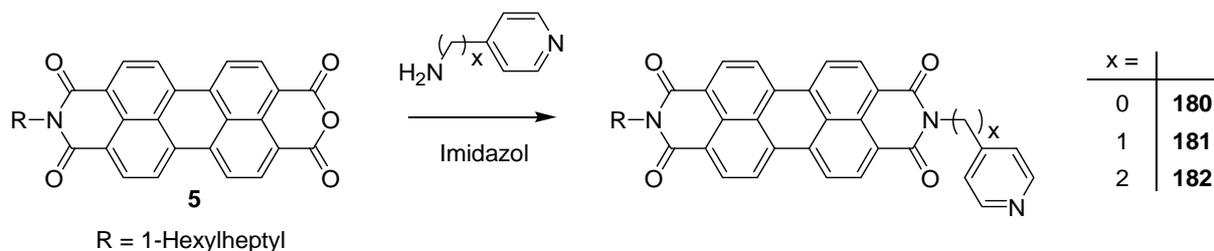


Abbildung 106: Darstellung der Perylenfarbstoffe **180**, **181** und **182** mit Pyridin-Ankergruppe.

Um ggf. eine sterische Hinderungen bei der Bindung an das ungesättigte Metallzentrum zu umgehen, wurden drei Perylen-Pyridin-Derivate synthetisiert, welche sich durch keine (**180**), eine (**181**) oder zwei (**182**) Methylenbrücken zwischen Pyridin-Ankergruppe und Chromophor unterscheiden. Hierfür setzte man die entsprechenden 4-Aminopyridine in einer Imidazolschmelze mit S-13-MIMA (**5**) um. Die Verbindung **180** wurde bereits von *Karl Scherer* synthetisiert und charakterisiert.^[136] Die Farbstoffe **180**, **181** und **182** konnten in

Ausbeuten zwischen 30 und 65 % analysenrein gewonnen werden. Die spektroskopischen Eigenschaften entsprechen, gemäß den Erwartungen, denen des Fluoreszenzstandards S-13 (4).

Als MOF wählte man MIL-101(Cr) (MIL steht für Matériel Institut Lavoisier), da es sich dabei um ein chemisch und thermisch stabiles Netzwerk mit einer hohen Oberfläche, mit großen Poren (2.5 und 3.4 nm) und Porenfenstern (1.2 und 1.6 nm) handelt. Darüber hinaus besitzt MIL-101(Cr) an den Chromatomen freie Lewis-acide Koordinationsstellen (bis zu 3 mmol/g)^[137] um koordinative Bindungen zu Lewis-Basen einzugehen zu können.

Um die Farbstoffe **180**, **181** oder **182** an den MOF MIL-101(Cr) zu binden, brachte man eine Farbstofflösung in Toluol zusammen mit dem MOF 8 Stunden zum Sieden. Eine Filtration durch einen Glasfiltertiegel (Por. D4) lieferte ein rotes poröses Pulver (siehe Abbildung 107, rechts). Dieses Pulver wurde mittels Chloroform vom restlichen, nicht gebundenen, Farbstoff befreit. Diese Waschschrte wurden solange wiederholt, bis das Filtrat farblos blieb.



Abbildung 107: Links: MIL-101(Cr); Mitte: Farbstoff **180**; Rechts: MOF-Farbstoff Addukt.

Es zeigten sich unter den Farbstoffen **180**, **181** und **182** keine unterschiedlichen Affinitäten zu den unterkoordinierten Metallzentren des MIL-101(Cr). Um auszuschließen zu können, dass der Farbstoff in einer anderen Form als über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom an das Gerüst bindet, wurde ein Referenzfarbstoff **183** bereitgestellt. Dieser konnte gemäß einer Literaturvorschrift von *Langhals et al.*^[138] aus S-13-MIMA (5) und Formanilid dargestellt werden (siehe Abbildung 108). Statt einer Pyridingruppe besitzt der Referenzfarbstoff **183** eine Phenylgruppe, und somit kein freies Elektronenpaar welches an unterkoordinierte Metallzentren binden könnte.

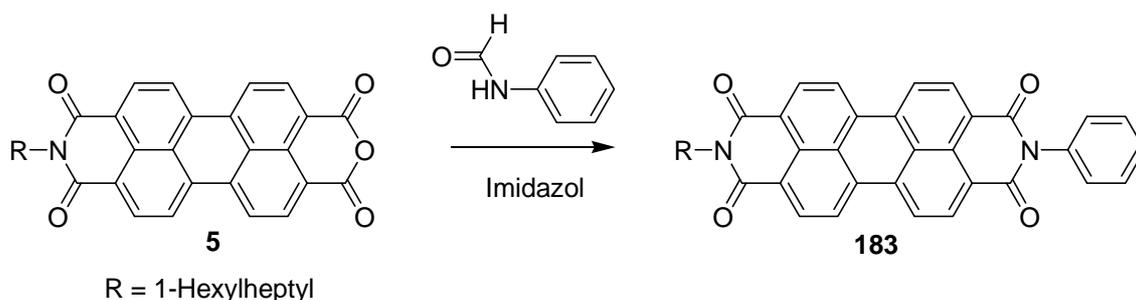


Abbildung 108: Darstellung des Referenzfarbstoffs **183**.

Bringt man eine Farbstofflösung von **183** in Toluol zusammen mit MIL-101(Cr) 8 Stunden zum Sieden, erhält man nach Filtration ebenfalls ein rotgefärbtes Pulver. Im Gegensatz zu MOF-Farbstoff-Addukten mit **180**, **181** und **182** lässt sich der Farbstoff **183** bereits beim erstmaligen Waschen mit Chloroform entfernen. Diese Beobachtung spricht dafür, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms maßgeblich für die Stabilität des Addukts ist. Es können somit Interkalationen in das MOF Netzwerk oder sonstige Formen der Anhaftung des Farbstoffs ausgeschlossen werden. Die Stabilität dieser Chrom-Stickstoff Lewis Säure-Base Bindung soll nun untersucht werden.

Hierfür wurde das MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt 7 Tage in verschiedenen Lösungsmitteln (Chloroform, Pyridin, Wasser, Benzol und Aceton) aufbewahrt. Die Lösungsmittel sind wegen ihrer unterschiedlichen Eigenschaften (polar und apolar; protisch und aprotisch) ausgewählt worden. Pyridin wurde verwendet, um zu untersuchen ob das Lösungsmittel den Farbstoff **180** von den unkoordinierten Metallzentren verdrängt. Alle Proben behielten ihre Farbe und wurden mit verschiedenen Methoden untersucht. Bei allen Proben zeigten die Muster der Röntgenbeugung (*engl.* X-ray diffraction, XRD) keine Verschiebungen der charakteristischen Reflexe, jedoch Abweichungen der Bragg Intensitäten (siehe Abbildung 109).

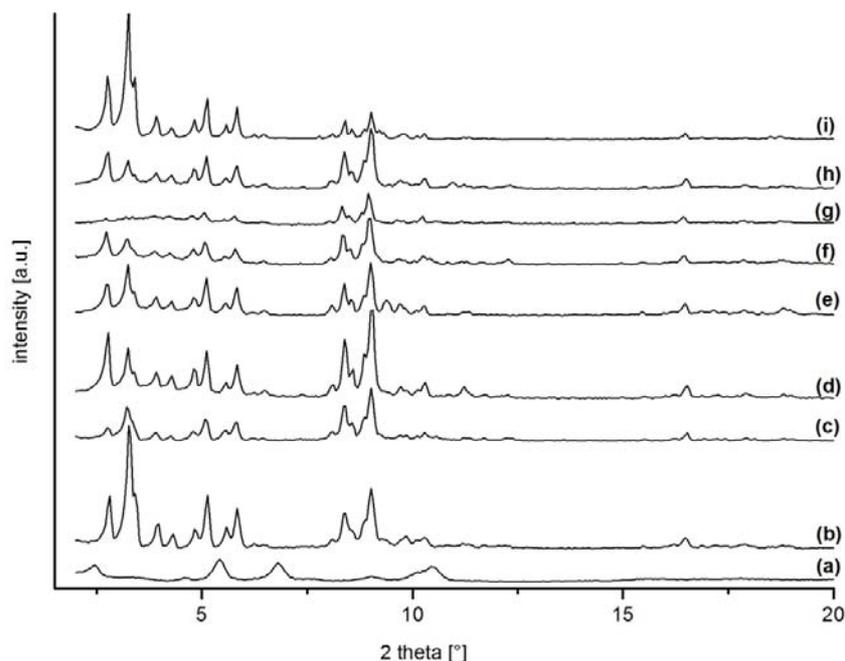


Abbildung 109: Röntgen-Pulverdiagramme von Farbstoff **180** (a), MIL-101(Cr) (b), MOF-Farbstoff(**183**)-Referenzprobe (c), MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (d), in Pyridin (e), in Chloroform (f), in Benzol (g), in Aceton (h), MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt nach Soxhlet-Extraktion mit Pyridin (i).

Die IR-Spektren der verschiedenen MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt Proben enthalten charakteristische Banden für den MOF, sowie für den Perylenfarbstoff (siehe Abbildung 110). Leider zeigt das IR-Spektrum nicht die Ringvibrationsschwingungen der Pyridin-Gruppe ($\nu = 1438 \text{ cm}^{-1}$), welche aufgrund der koordinativen Bindung zu den Cr(III)-Ionen höhere Wellenzahlen annehmen müsste.^[139] Diesem Bereich überlagern stattdessen starke IR-Banden welche dem MOF zugeordnet werden können. Damit war eine Unterscheidung anhand der IR-Daten zwischen einer Interkalation des Farbstoffs und einer koordinativen Bindung an die unterkoordinierten Metallzentren des MOFs nicht möglich.

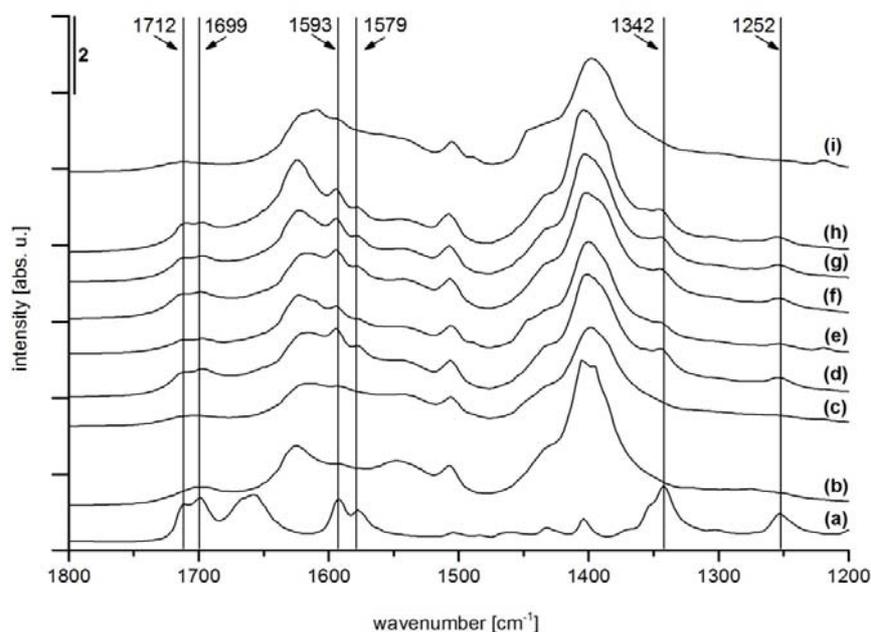


Abbildung 110: IR-Spektren des Farbstoffs **180** (a), MIL-101(Cr) (b), MOF-Farbstoff(**183**)-Referenzprobe (c), MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (d), in Pyridin (e), in Chloroform (f), in Benzol (g), in Aceton (h), MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt nach Soxhlet-Extraktion mit Pyridin (i).

Elementaranalysen der verschieden behandelten MOF-Farbstoff(**180**)-Addukte ergaben eindeutige Ergebnisse. So besitzt der eingesetzte reine MIL-101(Cr) einen Kohlenstoffgehalt von 39.90 %, einen Wasserstoffgehalt von 6.04 %, sowie einen Stickstoffgehalt von 0.75 %. Der Restgehalt an Stickstoff lässt sich durch an die unterkoordinierten Metallzentren gebundenes DMF erklären, welches bei der MOF Synthese verwendet wurde. Hingegen besitzt das MIL-101(Cr)-Farbstoff(**180**)-Addukt einen weitaus höheren Kohlenstoff- (45.55 %) und Stickstoffgehalt (2.12 %). Dies war zu erwarten, da der Farbstoff **180** einen Kohlenstoffgehalt von 77.30 % und einen Stickstoffgehalt von 6.28 % aufweist und somit zur Erhöhung des Kohlenstoff- und Stickstoffgehalts im MOF-Farbstoff-Addukt beiträgt. Auch nach 7 Tagen in den entsprechenden Lösungsmitteln blieb die prozentuale Zusammensetzung der Proben mit einem Kohlenstoffgehalt von 44-45 % und einem Stickstoffgehalt von 2.1-2.2 % fast unverändert. Die einzige Ausnahme zeigte sich bei der MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt Probe welche in Pyridin gelagert wurde. Hier verdoppelte sich fast der Stickstoffgehalt von 2.1 % auf 4.1 %. Es wird vermutet das noch offene unkoordinierte

Metallzentren mit weiteren Pyridinmolekülen abgesättigt werden und sich der Stickstoffgehalt damit nochmals erhöht.

Um die thermische Stabilität der MOF-Farbstoff(**180**)-Addukte untersuchen zu können, wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. In der Abbildung **111** wird die TGA-Messung von MIL-101(Cr) mit der der MOF-Farbstoff(**183**)-Referenzprobe und mit der des Farbstoffs **180** verglichen. Beim Farbstoff **180** ist über 400 °C der Verlust der Alkylreste und ab 500 °C der Zerfall des Aromaten zu beobachten. Das metall-organische Gerüst zerfällt bereits bei circa 380 °C. Der weitaus höhere Gewichtsverlust unterhalb von 380 °C der MIL-101(Cr)-Probe gegenüber der MOF-Farbstoff(**183**)-Referenzprobe, welche quasi identisch sind, lässt auf deutlich mehr Lösungsmittelreste in der MIL-101(Cr)-Probe schließen. Durch rückflusskochen in Toluol und der anschließenden Aufarbeitung werden somit Lösungsmittelreste von den unterkoordinierten Metallzentren entfernt.

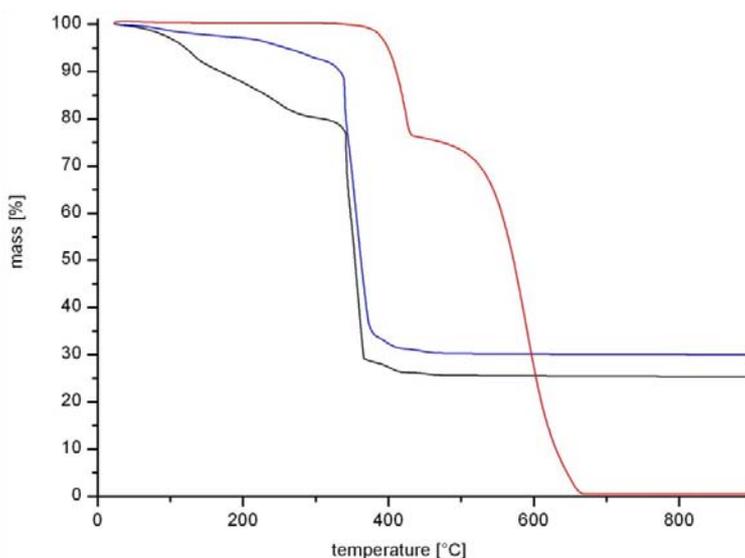


Abbildung 111: Thermogravimetrische Analysen von MIL-101(Cr) (schwarz), MOF-Farbstoff(**183**)-Referenzprobe (blau) und Farbstoff **180** (rot).

Die mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelten MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt-Proben zeigen die gleiche Temperaturstabilität bis circa 380 °C wie MIL-101(Cr) ohne Farbstoff (siehe Abbildung 112). Ein weiterer Massenverlust dieser Proben bei 500 °C für das Perylen ist nicht zu beobachten. Vermutlich induziert das metall-organische Gerüst einen Zerfall bei niedrigeren Temperaturen.

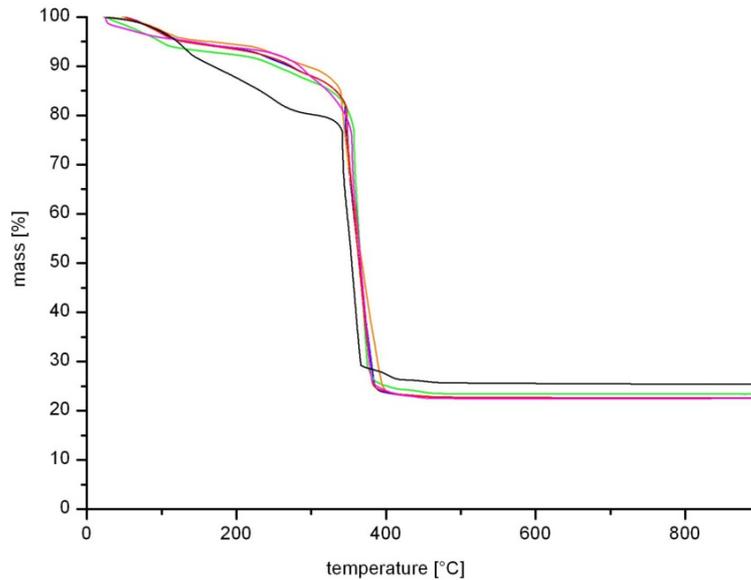


Abbildung 112: Thermogravimetrische Analysen von MIL-101(Cr) (schwarz), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (orange), in Chloroform (grün), in Benzol (blau), in Aceton (rot) und in Pyridin (magenta).

Die Sorptionsisothermen der MOF-Farbstoff(180)-Addukte zeigen eine signifikante Abnahme der spezifischen Oberfläche im Gegensatz zu reinem MIL-101(Cr), was den Einbau des Farbstoffs in die Poren belegt (siehe Abbildung 113).

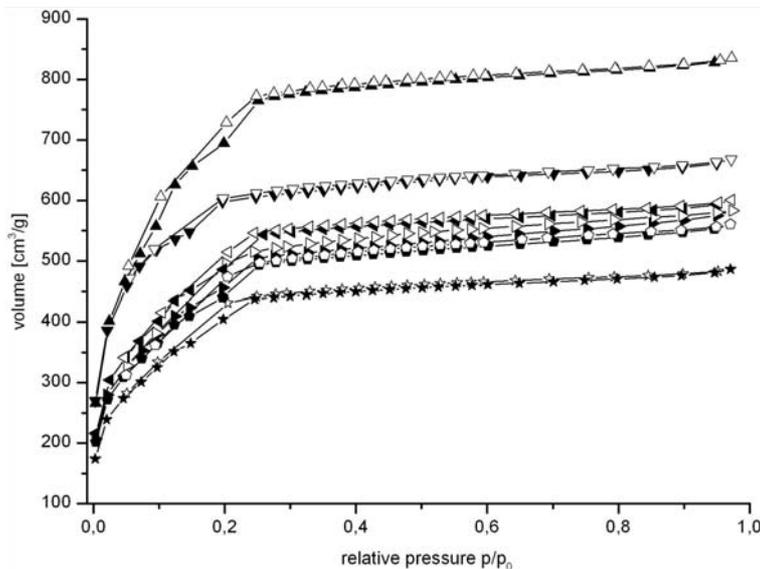


Abbildung 113: Stickstoff-Sorptionsisothermen von MIL-101(Dreiecke oben), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (Sterne), in Benzol (Fünfecke), in Aceton (Dreiecke rechts), in Chloroform (Dreiecke links) und in Pyridin (Dreiecke unten). Ausgefüllte Symbole entsprechen Adsorptionsisothermen, leere Symbole Desorptionsisothermen.

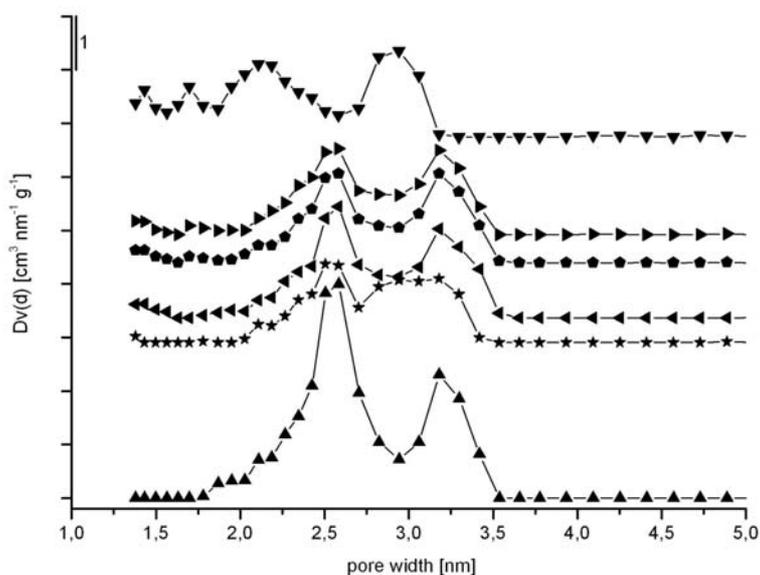


Abbildung 114: NLDFT Porengrößenverteilung von MIL-101(Cr) (Dreiecke oben), MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (Sterne), in Benzol (Fünfecke), in Aceton (Dreiecke rechts), in Chloroform (Dreiecke links) und in Pyridin (Dreiecke unten).

Tabelle 6: BET-Oberflächen und Porenvolumina der MOF Proben.

Probe	BET Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumina [cm ³ /g]	p/p ₀ zum berechnen der Porenvolumina
MOF-Farbstoff(180)- Addukt nach 7 d in:			
Aceton	1692	0.78	0.25
Benzol	1632	0.76	0.25
Chloroform	1806	0.84	0.26
Pyridin	2134	0.92	0.20
Wasser	1504	0.68	0.25
MIL-101(Cr)	2639	1.18	0.25
MOF-Farbstoff(183)- Referenzprobe nach Waschen mit CHCl ₃	2431	1.05	0.25
MOF-Farbstoff(180)- Addukt nach Pyridin Soxhlet Extraktion	2650	1.17	0.25

Die in Abbildung 114 gezeigte Verteilung der Porengrößen weist auf eine allgemeine Verkleinerung der Poren der MOF-Farbstoff(**180**)-Addukte hin, was ebenfalls als Beleg für

den Einbau des Farbstoffs in die Poren gesehen werden kann (vgl. Tabelle 6). Herauszuheben sind die Messwerte für die Probe des MOF-Farbstoff(**180**)-Addukts, welche für 7 Tage in Pyridin gelagert wurde. Sie besitzt einen deutlich geringeren Rückgang der Porengröße. Dieses Ergebnis spräche für einen Austausch von Farbstoff mit Pyridinmolekülen am MOF. Um die Vermutung zu bestätigen führte man eine Soxhlet-Extraktion mit Pyridin durch. Bereits nach wenigen Minuten in heißem Pyridin entfärbte sich das MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt komplett. Man erhielt wieder den grünlichen MOF zurück. Diese Probe zeigte eine hohe Kristallinität, welche für ein intaktes Gerüst spricht. Die großen BET-Oberflächen, analog zu MIL-101(Cr), belegen die Unversehrtheit der Gerüststruktur. Somit kann der Einbau einer Lewis-basischen Ankergruppe mit Funktion auch wieder problemlos entfernt und reversibel gestaltet werden.

Die normalerweise in Lösung stark fluoreszierenden Perylenfarbstoffe zeigten nach erfolgreicher Koordination an das MOF-Gerüst keine Festkörperfluoreszenz mehr. Für die Konstruktion eines MOF-Fluoreszenzchemosensors wäre jedoch eine starke Festkörperfluoreszenz sehr wünschenswert. Die komplette Fluoreszenzlöschung lässt sich durch die *d-d*-Orbitalwechselwirkungen der Cr(III)-Zentren erklären.^[140,141] Die unterkoordinierten Metallzentren agieren als Energieakzeptoren und deaktivieren die Energie strahlenlos. Auch durch eine Methyl- bzw. Ethylengruppe zwischen der Pyridinankergruppe und dem Chromophor, wie bei den Farbstoffen **181** und **182**, lässt sich die Desaktivierung nicht umgehen. Pyridine besitzen einen pK_s -Wert um 5.2 und lassen sich durch viele Säuren, wie Essigsäure ($pK_s = 4.76$), protonieren. Um die Theorie der Fluoreszenzlöschung durch *d-d*-Übergänge an den Cr(III)-Zentren des MOFs zu überprüfen, wurde das MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt mit Essigsäure (30 %) behandelt. In Abbildung 115 erkennt man deutlich, dass die Probe nach einer Behandlung mit Säure stark fluoresziert. Es müssen sich folglich die Farbstoffe von den unterkoordinierten Cr(III)-Metallzentren getrennt haben. Dies stellt eine weitere Methode zur Defunktionalisierung des MOFs dar.

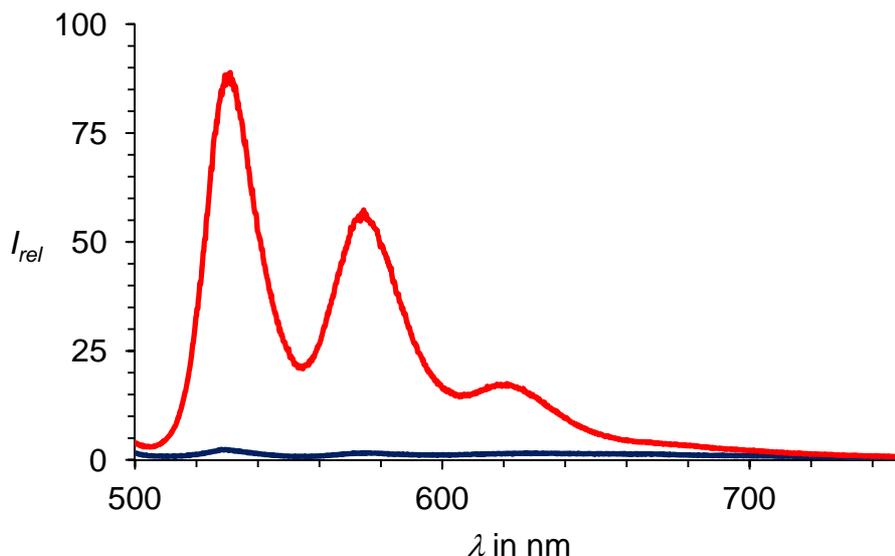


Abbildung 115: Festkörperfluoreszenz des MOF-Farbstoff(180)-Addukts (blau) und einer Probe nach der Behandlung mit Essigsäure (rot).

Durch das Entfernen des Fluoreszenzfarbstoffs vom unterkoordinierten Metallzentrum des MOFs in einem Lösungsmittel kann dieser in Lösung einfach spektroskopisch nachgewiesen werden. Wie bereits beobachtet, kann man mit einer Lewis-Base, z. B. Pyridin den Farbstoff verdrängen. Um dieses Prinzip zu überprüfen und zu verallgemeinern wurde das MOF-Farbstoff(180)-Addukt mit Ammoniak, einer Lewis-Base mit starker Adsorption,^[131] in THF (0.5 M) behandelt. Es wurden zum Vergleich MOF-Farbstoff(180)-Addukt Proben in reinem THF und reinem Chloroform suspendiert. In Ammoniak-THF-Lösung ist ein starkes Auftreten der Fluoreszenz nach wenigen Minuten zu beobachten, währenddessen in der reinen THF-Lösung nur eine schwache Fluoreszenz zu erkennen ist. In der Kontrolllösung in Chloroform erkennt man hingegen keine Fluoreszenz. Das Auftreten der Fluoreszenz in der reinen THF-Lösung lässt sich dadurch erklären, dass auch THF am Sauerstoffatom freie Elektronenpaare besitzt und kompetitiv den Farbstoff von den unterkoordinierten Metallzentren verdrängen kann. Chloroform hingegen besitzt keine freien Elektronenpaare, welche eine dative Bindung eingehen können (siehe Abbildung 116, linkes Bild).

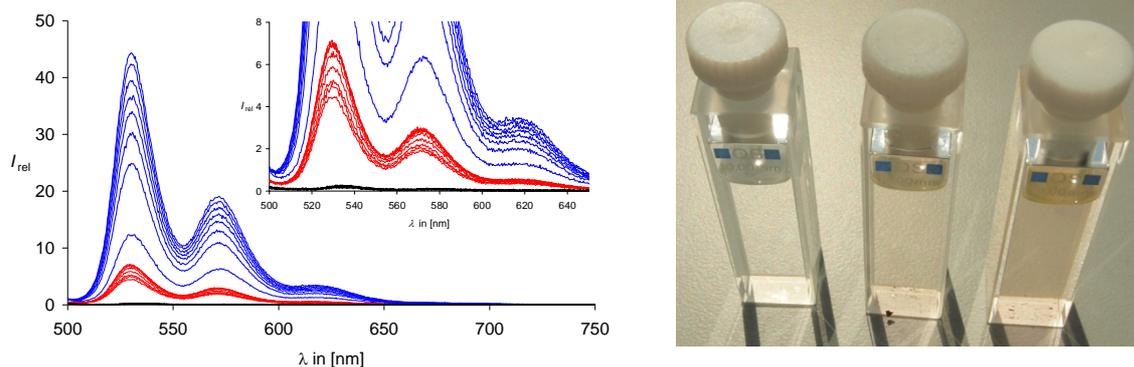


Abbildung 116: Links: Fluoreszenzspektren ($\lambda_{exc} = 490$ nm) belegen das Freiwerden des Farbstoffs **180** in THF (0.5 M an NH_3) (blau), in reinem THF (rot) und in reinem Chloroform (schwarz, siehe Vergrößerung). Die Proben wurden nach Bereitstellung 8 mal alle 3 Minuten ausgemessen; Links: Foto von THF (linke Küvette), 0.2 mg MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt in THF (mittlere Küvette) und selbiges Addukt in THF (0.5 M an NH_3) (rechte Küvette).

Im rechtem Bild der Abbildung 116 wurden in der mittleren und rechten Küvette jeweils die gleichen Mengen an MOF-Farbstoff(**180**)-Addukt in THF suspendiert. In der rechten Küvette befindet sich jedoch noch eine 0.5 molare Konzentration an Ammoniak. Dadurch wird der Farbstoff **180** schneller von den unterkoordinierten Metallzentren verdrängt, wodurch die Lösung intensiver wirkt. Die linke Küvette mit reinem THF ohne MOF-Farbstoff-Addukt dient zum Vergleich.

Abschließend wurden noch sekundärelektronenmikroskopische (SEM) Bilder verschiedener Proben angefertigt (siehe Abbildung 117). Es ist gut zu erkennen, dass der MOF seine kristalline Struktur beibehält.

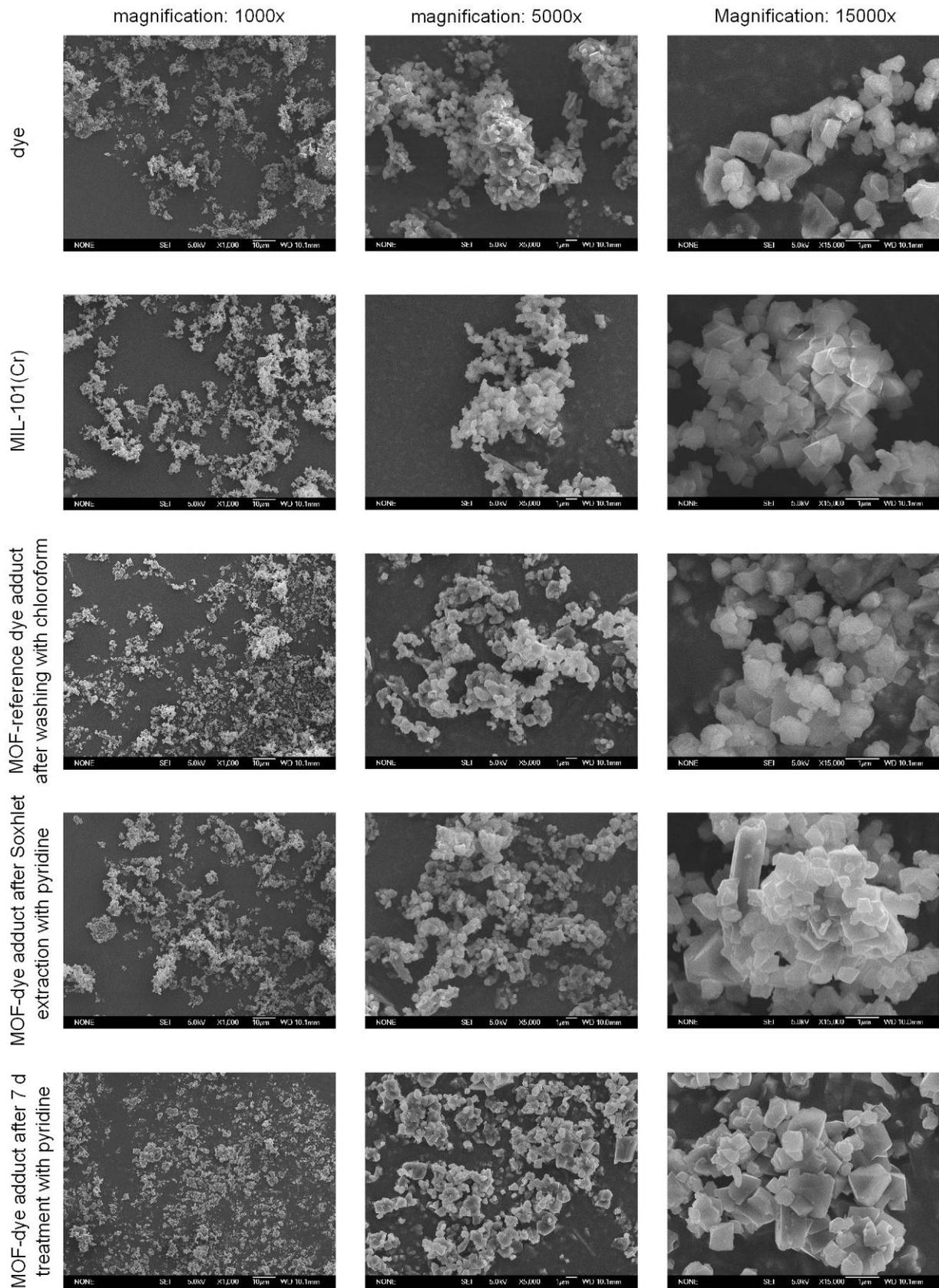


Abbildung 117: SEM-Bilder von verschiedenen Farbstoff- und/oder MOF Proben (Zuordnung siehe Beschriftungen).

Die entwickelte Methode zeichnet sich durch seine Einfachheit und Effizienz aus. Es besteht die Möglichkeit MOFs mit Funktionalitäten zu versehen und diese ggf. auch wieder zu entfernen. Die Lewis Säure-Basen-Paare erweisen sich als bemerkenswert thermostabil. Zudem besitzen sie eine Unempfindlichkeit gegenüber einer Vielzahl von Lösungsmitteln, interagieren jedoch mit allen Molekülen, welche eine elektronenreiche Gruppe besitzen. Leider zeigen, aufgrund der *d-d*-Orbitalwechselwirkungen der Cr(III)-Zentren, die MOF-Farbstoff-Addukte keine Festkörperfluoreszenz. Im folgenden Kapitel wird eine Methode der Funktionalisierung des MOF Gerüsts vorgestellt, bei welcher fluoreszierende hochporöse Materialien gewonnen werden können.

3.3.3 Funktionalisierung von MOFs durch Einbau eines Perylenfarbstoffs in das Netzwerk

Neben der postsynthetischen Modifikation (PSM) und der Koordination von funktionellen Molekülen an das MOF-Gerüst ist eine Präfunktionalisierung des MOF-Linkers möglich. Diese Methode ist in ihrer Anwendbarkeit meist stark limitiert, da es wegen den MOF-Synthesebedingungen nicht möglich ist, dass die Linker labile funktionelle Gruppen enthalten. Ebenso scheiden löslichkeitssenkende Gruppen oder stark metallkoordinierende Gruppen aus.

Um einen Farbstoff in das MOF Netzwerk einbauen zu können muss man ihn so funktionalisieren können, sodass er als Linkereinheit im Gerüst fungieren kann. Eine typische Linkereinheit für viele MOFs ist z. B. das Terephthalat. Bei der MOF-Synthese darf aber die Farbstoffeinheit in Funktion des Linkers die Löslichkeit nicht herabsetzen, sowie keine labilen funktionellen Gruppen besitzen. Eine weitere Voraussetzung für den Farbstoff ist eine gute Thermostabilität, um den MOF-Syntheseschritt zu überstehen. Diese hohen Anforderungen an den Farbstoff sind ungewöhnlich.

Die bisherigen Beispiele in der Literatur, bei denen ein MOF mit einem Farbstoff funktionalisiert werden konnte, nutzen deshalb die Methode der postsynthetischen Modifikation. So gelang es der Gruppe von *Stock et al.* einen Azofarbstoff an MIL-101(Cr)-NH₂ zu binden.^[142] Hierfür wurden die Aminogruppen des MOFs mit einem funktionalisierten Azofarbstoff umgesetzt. Mittels einer Säurechlorid- bzw. Isocyanatgruppe konnten die Farbstoffe über eine Säureamid- bzw. eine Harnstoffgruppe an den MOF gebunden werden. Die Reaktivität des Isocyanats mit Aminen machte sich auch die Gruppe von *Bein et al.* zunutze, welche ein entsprechendes Rhodamin B Derivat postsynthetisch an einen zirkonbasierenden MOF mit UiO-68 Topologie (UiO steht für Universität i Oslo) hefteten.^[143] Eine weitere erfolgreiche PSM mit einem Farbstoff gelang der Gruppe von *Lin et al.*^[140] Hierbei gelang die Verknüpfung von MOF und Farbstoff durch eine nucleophile Substitution mit einem BODIPY-Derivat.

Bei der Wahl des Farbstoffs für die Synthese eines geeigneten MOF-Linkers griff man auf die Substanzklasse der Perylenbisimide zurück. Diese Gruppe an Farbstoffen besitzt neben ihren hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften, wie einer Fluoreszenzquantenausbeute nahe bei 100 %, auch außergewöhnlich gute thermische, chemische und photochemische Beständigkeit. Lange aliphatische Ketten garantieren eine gute Löslichkeit des Farbstoffs in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln, wie z. B: *N,N*-Dimethylformamid, welches

u. a. bei der MOF-Synthese verwendet wird. Zudem können in die Anhydridfunktion des S-13-MIMA (**5**) eine Vielzahl von verschiedenen Aminen einkondensiert werden.

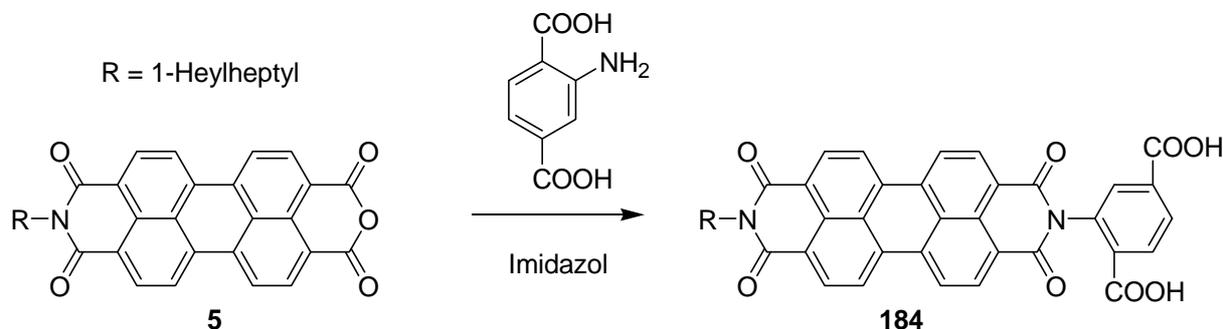


Abbildung 118: Darstellung von **184**.

Durch eine Kondensationsreaktion mit 2-Aminoterephthalsäure, dem Linkermolekül welches in einer Vielzahl von MOFs mit Aminofunktion verwendet wird, und S-13-MIMA (**5**) konnte der Farbstoff **184** in guten Ausbeuten von 64 % analysenrein dargestellt werden (siehe Abbildung 118). Überraschend gute Ergebnisse für die Kondensation erzielte man mit milden Reaktionsbedingungen in Imidazol. Gemäß einer Literaturvorschrift für die Synthese von Perylenbisimidmonocarbonsäuren von *Langhals et al.*^[144] wurde, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden, die Temperatur von üblichen 150 auf 130 °C sowie die Reaktionsdauer von 3 auf 2 Stunden reduziert. Die Aufarbeitung des Rohprodukts musste ebenfalls an die besonderen Eigenschaften von **184** angepasst werden. Aufgrund der zwei Carbonsäuregruppen wirkt der Farbstoff als Detergens und besitzt in alkalischer Lösung eine Tendenz zur Mizellenbildung. Die besten Ergebnisse erzielte man, indem man die Aufarbeitung und Aufreinigung des Produkts durchweg unter sauren Bedingungen durchführte. Die übliche Extraktion der Rohmischung mit Ethylalkohol, sowie die abschließende Methanolfällung des Reinprodukts wurden ebenfalls unterlassen, da sonst eine starke säurekatalysierte partielle Veresterung der Carbonsäuregruppen zu beobachten war. Stattdessen wurde das Produkt mit Wasser gefällt. Wie erwartet entsprechen die spektroskopischen Eigenschaften des Farbstoff **184** denen des Fluoreszenzstandards S-13 (**4**). Als MOF-Gerüst in welches der Farbstoff **184** mit eingebaut werden soll, wählte man MIL-101(Al)-NH₂. Dieser MOF eignet sich hervorragend, da er chemisch und thermisch stabil ist (bis 650 K), eine große Oberfläche besitzt (2100 m²/g), große pentagonale und hexagonale Porenöffnungen hat (1.2 nm bzw. 1.6 nm) sowie unlöslich in organischen Lösungsmittel und Wasser ist.^[126] Er besteht aus 2-Aminoterephthalsäure und anorganischen Trimeren,

aufgebaut aus oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen. Die oktaedrische Koordination besteht aus vier Sauerstoffatomen der 2-Aminoterephthalsäure, einem μ_3 -Sauerstoffatom und einem Sauerstoffatom mit angelagertem Wasser oder einem anderem elektronenreichen Molekül, z. B. Lösungsmittel (siehe Abbildung 119).

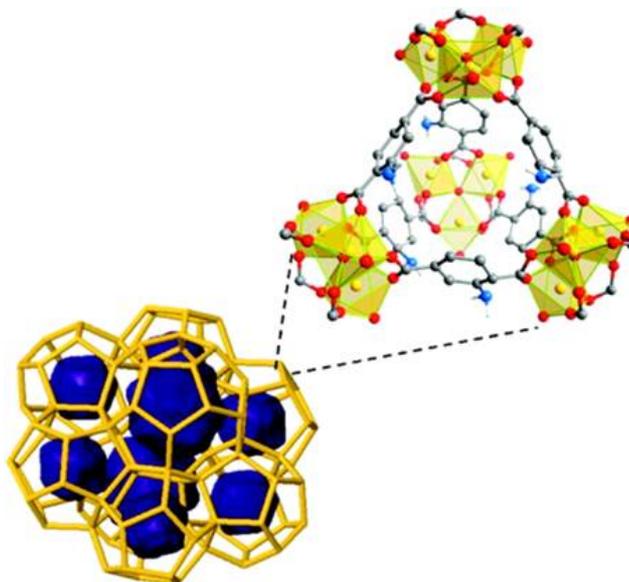


Abbildung 119: Strukturausschnitt von MIL-101(Al)-NH₂.^[126]

Unter den gleichen Synthesebedingungen wie bei der Darstellung von MIL-101(Al)-NH₂^[126] (solvothermal, 3 d, 130 °C) wurde nun ein MOF dargestellt, in dessen Netzwerk eine variable Anzahl an Farbstoffmolekülen eingebaut werden soll. Hierzu setzte man den Farbstoff **184** in verschiedenen Stöchiometrien mit 2-Aminoterephthalsäure, sowie Aluminium(III)chlorid-Hexahydrat, in DMF solvothermal um. Das Verhältnis des Farbstoffs **184** und 2-Aminoterephthalsäure variierte man von 1 zu 20, 40, 200 und 1000. Nach beendeter Reaktion folgten verschiedene Waschschrte mit Ethanol, sowie eine Soxhlet-Extraktion mit Chloroform. Anschließend wurde der neu gewonnene MOF im Feinvakuum getrocknet. Man erhielt je nach verwendeter Farbstoffkonzentration leicht rötliche bis intensiv rote Pulver. Auch durch Chloroform, ein sehr gutes Lösungsmittel für Perylenbisimide, ließ sich kein Farbstoff abwaschen. Eine Koordination des Farbstoffs **184** an das MOF-Gerüst kann ausgeschlossen werden, da MIL-101(Al)-NH₂ nur sehr schwache unterkoordinierte Metallzentren besitzt.

Bei einem Kontrollexperiment mit dem Referenzfarbstoff **183** (siehe Kapitel 3.3.2), welcher zwar einen Phenylring, jedoch keine Carbonsäuregruppen, besitzt, bildete sich ebenfalls ein poröses Pulver. Im Gegensatz zu den MOF-Farbstoff(**184**) Proben zeigte diese Probe nach Waschen mit Chloroform keine Rotfärbung mehr. Die Terephthalatgruppe ist somit wesentlich für den Einbau in das Netzwerk.

Die erhaltenen Pulver wurden nun spektroskopisch mittels Festkörper UV/Vis untersucht.

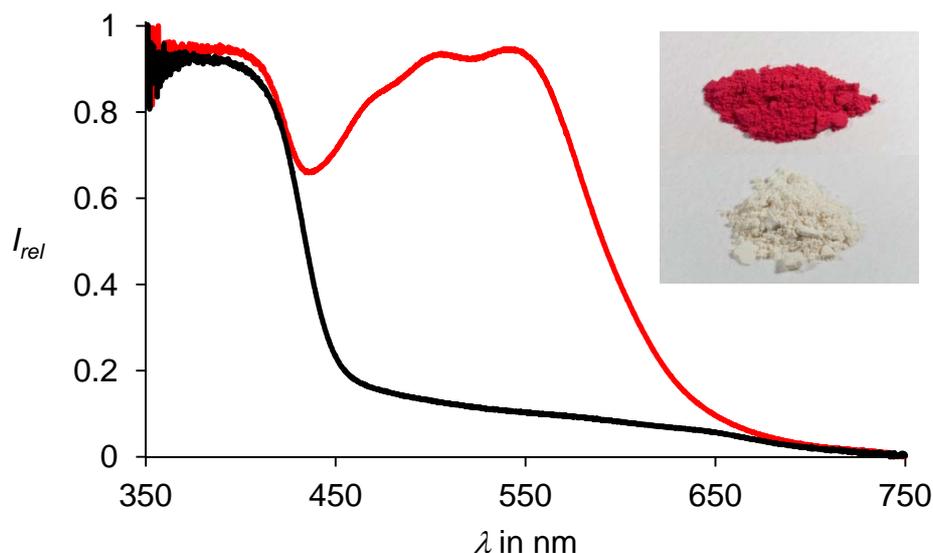


Abbildung 120: Festkörper UV/Vis des MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 20:1) Derivats (rot) vergleichen mit MIL-101(Al)-NH₂ (schwarz); Foto: oben: MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 20:1) nach Waschen mit Chloroform; unten: MIL-101(Al)-NH₂.

Im Festkörper UV/Vis-Spektrum der Abbildung 120 ist deutlich zu erkennen, dass sich während der MOF Synthese der Farbstoff **184** in das Gerüst eingebaut hat. Die Ausprägung der typischen drei Perylenbanden ist jedoch relativ schwach. Dies spricht für eine Reihe von Wechselwirkungen der Chromophore im MOF. Diese können entweder zwischen den benachbarten Chromophoren in Form von Aggregaten stattfinden, oder bedingt durch die polare Umgebung des MOFs auftreten.

In einem Auflösungs experiment sollte nun der Farbstoff **184** unverändert aus der MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 40:1) Probe zurückgewonnen werden. Dadurch sollte nachgewiesen werden, dass sich der Farbstoff **184** ohne weitere Nebenreaktionen in das MIL-101(Al)-NH₂ Netzwerk einbaut. In einer Mischung aus DMSO, Wasser, Cäsiumfluorid und

ein paar Tropfen Salzsäure (2 M) konnte die Probe aufgelöst werden. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert, eingedampft und der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch untersucht. Die Signale des Farbstoffs **184** konnten im Spektrum identifiziert werden. Da sich jedoch u. a. noch sehr viel 2-Aminoterephthalsäure im Rückstand befand, wurde dieser säulenchromatographisch aufgereinigt. Ein erneut aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt hauptsächlich die erwarteten Signale der Verbindung **184** (siehe Abbildung 121).

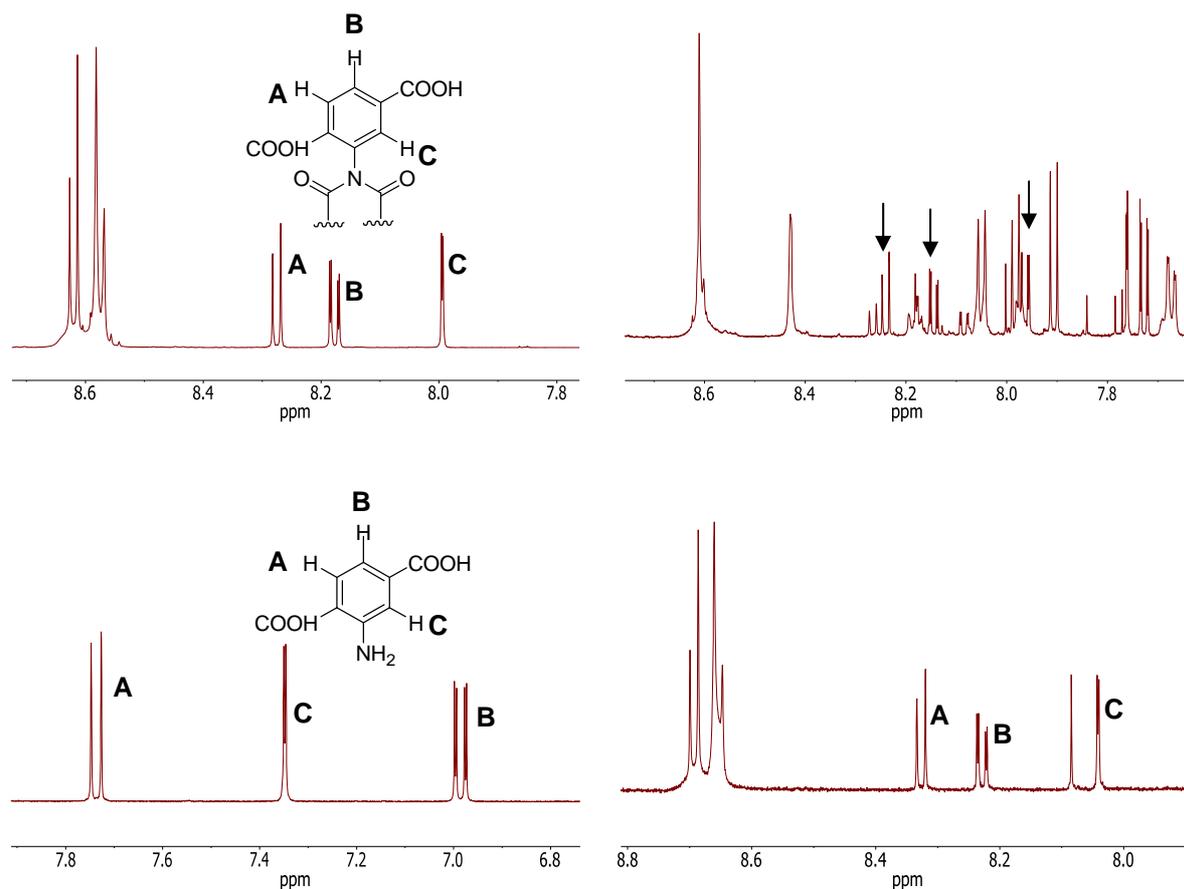


Abbildung 121: Aromatische Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **184** (links oben), von 2-Aminoterephthalsäure (links unten), vom Rückstand nach Auflösung (rechts oben) und vom chromatographierten Rückstand (rechts unten). Alle Protonenspektren des Farbstoffs **184** wurden in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Durch Zugabe von ein bis zwei Tropfen $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ließ sich die Löslichkeit des Farbstoffs in Chloroform stark erhöhen. Das Spektrum der 2-Aminoterephthalsäure wurde in reinem $\text{d}_6\text{-DMSO}$ aufgenommen.

Im aromatischen Bereich erwies sich das Aufspaltungsmuster der drei Protonen **A**, **B** und **C** der Terephthalat-Einheit als charakteristisch. Mittels der verschiedenen Kopplungen lassen sich die Protonen eindeutig zuordnen. Durch die Kondensation von 2-Aminoterephthalsäure in den Farbstoff ändert sich die Lage der Signale der Protonen **B** und **C**.

Der Farbstoff **184** konnte nach dem Auflösen der MOF-Farbstoff Probe ohne Probleme wiedergewonnen werden. Dies konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch belegt werden. Damit kann davon ausgegangen werden, dass der Farbstoff **184** unversehrt in den MOF eingebaut wird.

Anhand der Sorptionsisothermen des MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 40:1) Derivats ist zu erkennen, dass sich die spezifische Oberfläche des Netzwerks im Vergleich mit der Oberfläche von reinem MIL-101(Al)-NH₂ (2100 m²/g) nur geringfügig verringert. Für die verschiedenen MOF-Farbstoff Derivate beträgt diese je nach Konzentration des Farbstoffs zwischen 1700 und 2300 m²/g (siehe Abbildung 122). Die Porenöffnungen des MOFs blieben weitgehend unverändert.

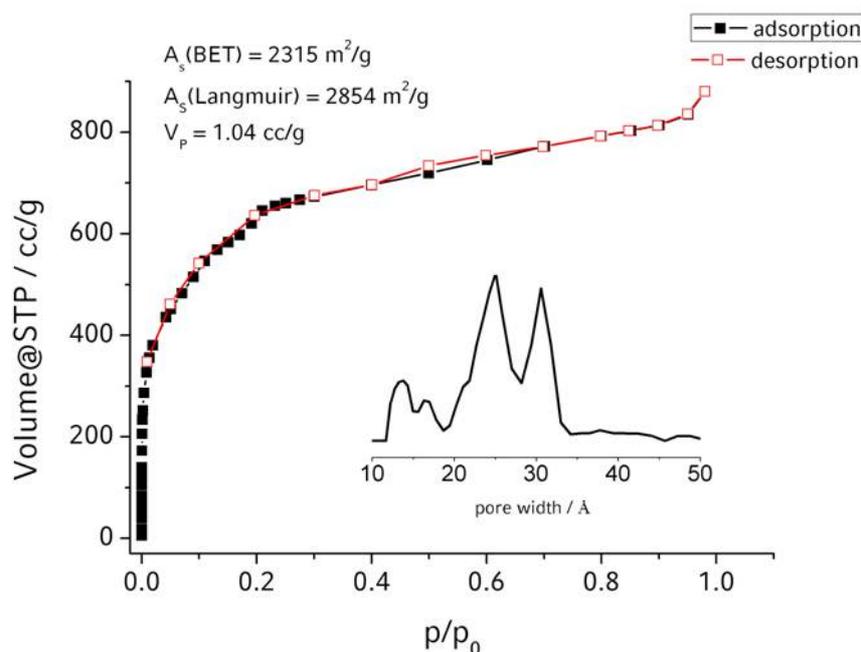


Abbildung 122: Sorptionsisotherme des MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 40:1) Derivats.

Mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie sollte nun ein erfolgreicher Einbau in das Gerüst nachgewiesen werden. Hierfür wurde ein MAS ¹³C-Festkörper-NMR Experiment durchgeführt. Deutlich ist in Abbildung 123 zu erkennen, dass sich die Signale der MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 20:1)-Probe aus den einzelnen Signalen der Spektren von MIL-101(Al)-NH₂ und des Farbstoffs **184** zusammensetzen. Eine genaue Zuordnung der Signale ist ebenfalls möglich, jedoch ist die Signalbreite, z. B. für die Kohlenstoffatome der

Carbonsäuregruppen am Farbstoff **184** (circa 170 ppm), zu groß, um einen *cis*-Effekt (coordination-induced shift) aufgrund der Koordination erkennen zu können.

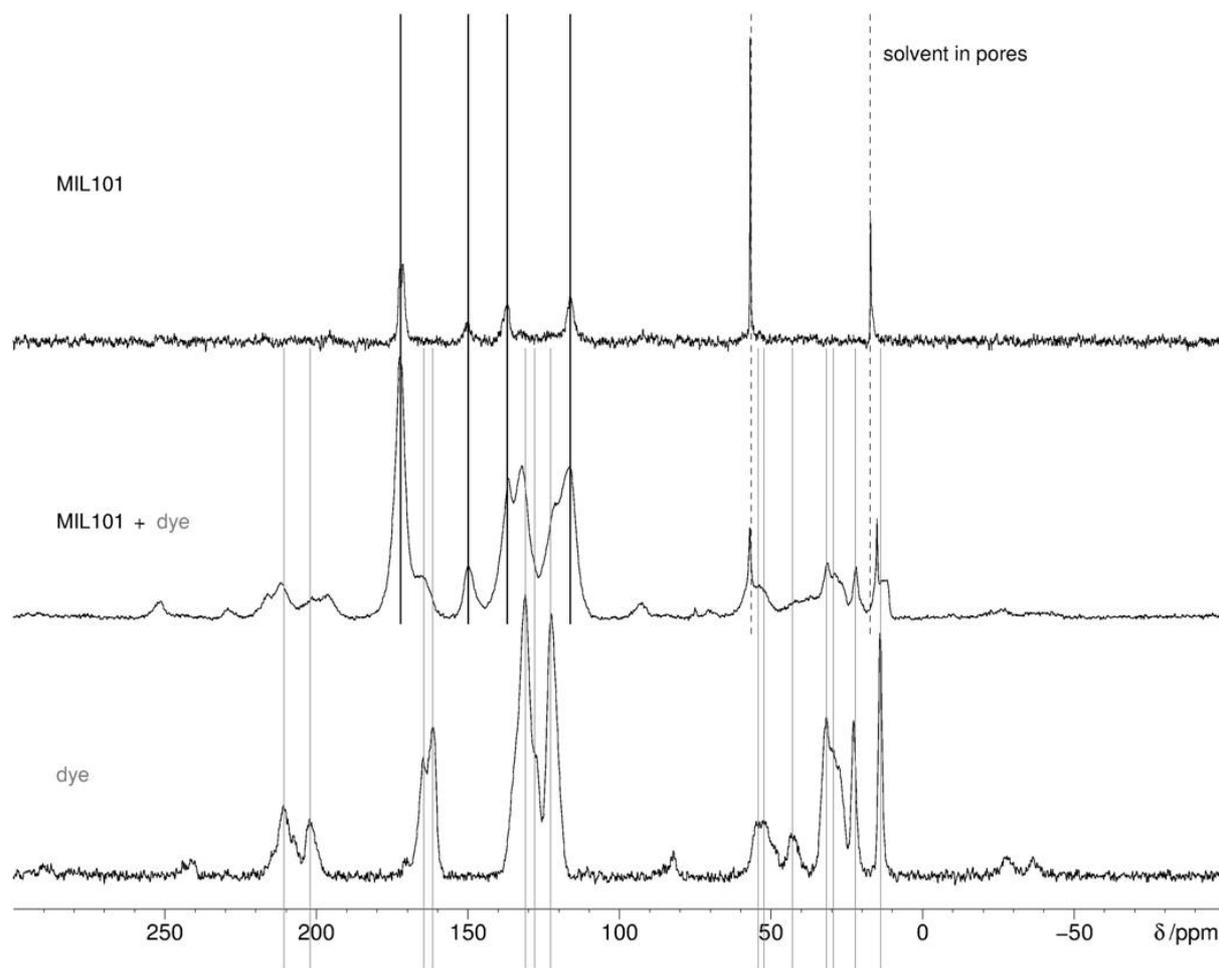


Abbildung 123: MAS ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren.^{xiv} Oben: MIL-101(Al)-NH₂; Mitte: MOF-Farbstoff-Probe (Linker/Farbstoff **184** 20:1); Unten: Farbstoff **184**.

Überraschenderweise zeigten keine der angefertigten MOF-Farbstoff Proben eine Festkörperfluoreszenz. Im Gegensatz zu den im Kapitel 3.3.2 dargestellten MOF-Farbstoff-Addukten, welche durch Ankergruppen an unterkoordinierte Chrom(III)-Zentren binden, besitzen die Al(III)-Zentren des MIL-101(Al)-NH₂ keine besetzten *d*-Orbitale. Somit kommen *d-d*-Orbitalwechselwirkungen für die Fluoreszenzlöschung nicht in Frage. Neben einer Desaktivierung durch Dimeren-Bildung, kommen noch die Aminogruppen des MOF-Linkers 2-Aminoterephthalsäure in Betracht. Durch das freie Elektronenpaar einer Aminogruppe in räumlicher Nähe zum Farbstoff kann durch einen intermolekularen Einelektronentransfer

^{xiv} Ich bedanke mich bei Prof. Dr. J. Schmedt auf der Günte für die Aufnahme und Interpretation der Spektren.

(SET) die Fluoreszenz strahlungslos deaktiviert werden.^[145,146] Um die Fluoreszenzlöschung zu unterbinden, müssten die n -Orbitale der Aminogruppen an Energie verlieren. Fällt das n -Orbital energetisch unter das HOMO der Chromophore können keine desaktivierende Effekte mehr eintreten (siehe Abbildung 124).

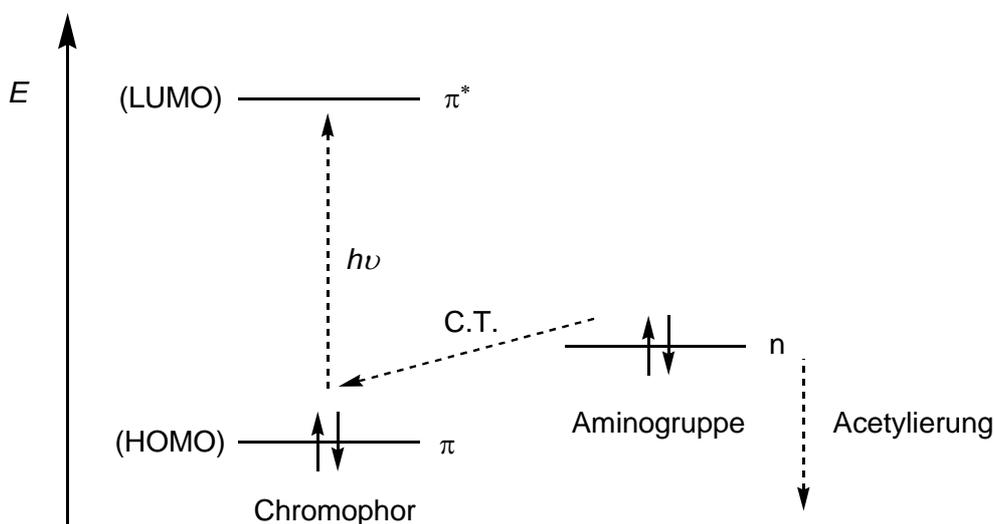


Abbildung 124: Termschema einer Fluoreszenzlöschung durch elektronenreiche Gruppen. C.T. = Charge Transfer.

Postsynthetische Modifikationen an metall-organischen Netzwerken mit 2-Aminoterephthalsäure-Linkern sind bereits bekannt. So setzten *Wang* und *Cohen* im Jahre 2007 den von *Yaghi et al.* beschriebenen IRMOF-3 (isoreticularer MOF-3, hergestellt aus 2-Aminoterephthalsäure und Zinknitrat) mit Essigsäureanhydrid in Chloroform für die Acetylierung der NH_2 -Gruppen um.^[147] Die Reaktionszeit betrug mehrere Tage und führte zu einer Funktionalisierung von ca. 80 %. Ein Jahr später konnte die Funktionalisierung von IRMOF-3 mit Essigsäureanhydrid in Chloroform bei einer Reaktionszeit von einigen Tagen auf 99 % gesteigert werden.^[148] Bei der PSM von UiO-66- NH_2 mit Acetanhydrid konnte der 2-Aminoterephthalsäurelinker zu 88 % funktionalisiert werden, auf Grund der höheren Stabilität von UiO-66- NH_2 vergleichen mit IRMOF-3 konnte die Temperatur bei der Reaktion auf 55 °C erhöht werden, wodurch sich die Reaktionszeit auf 24 Stunden verkürzte.^[125] Bei der PSM von MIL-53(Al)- NH_2 wurden ähnliche Reaktionsbedingungen verwendet (Chloroform, 80 °C), was zu einer Funktionalisierungsausbeute beim 2-Aminoterephthalsäurelinker von 95 % führte.^[149]

Aufgrund der beachtlichen Stabilität von MIL-101(Al)-NH₂ wurde eine neue und deutlich schnellere Methode der postsynthetischen Funktionalisierung entwickelt. Hierfür wurden die MOF-Farbstoff Proben nicht in Chloroform acetyliert, sondern direkt in Essigsäureanhydrid bei 100 °C für eine Reaktionsdauer von 10 Minuten umgesetzt. Eine Zersetzung des MOFs und damit eine Freisetzung des Farbstoffs wurde nicht beobachtet. Perylenbisimide sind in Essigsäureanhydrid erstaunlich gut löslich und somit in sehr geringen Mengen detektierbar. Eine erfolgreiche Umsetzung der Aminogruppen des MOFs konnte massenspektrometrisch durch den Nachweis des Acetamids der 2- Aminoterephthalsäure bestätigt werden.

Durch die Aufnahme von Röntgen-Pulverdiagramme der verschiedenen Proben konnte gezeigt werden, dass der MOF seine Kristallinität durch die postsynthetische Modifikation mit Essigsäureanhydrid behält. Sämtliche charakteristischen Reflexe von MIL-101(Al)-NH₂ sind ebenfalls in den Spektren acetylierter sowie nicht acetylierter MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 40:1) Proben enthalten (siehe Abbildung 125).

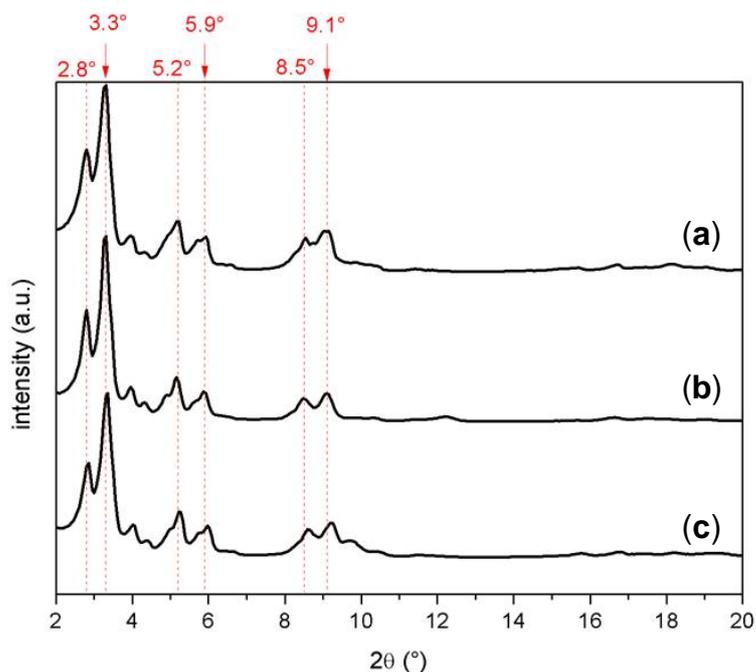


Abbildung 125: Röntgen-Pulverdiagramme von der acetylierten MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 40:1) Probe (a), der nicht acetylierten MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 40:1) Probe (b) und von MIL-101(Al)-NH₂ (c).

Festkörper-Fluoreszenzmessungen ergaben, dass alle acetylierten MOF-Farbstoff Proben eine starke Fluoreszenz aufweisen. Durch die Acetylierung der Aminogruppen des MOFs gelang

es die n -Orbitale an den Stickstoffatomen energetisch so abzusenken, dass ein Charge-Transfer unterbunden werden kann.

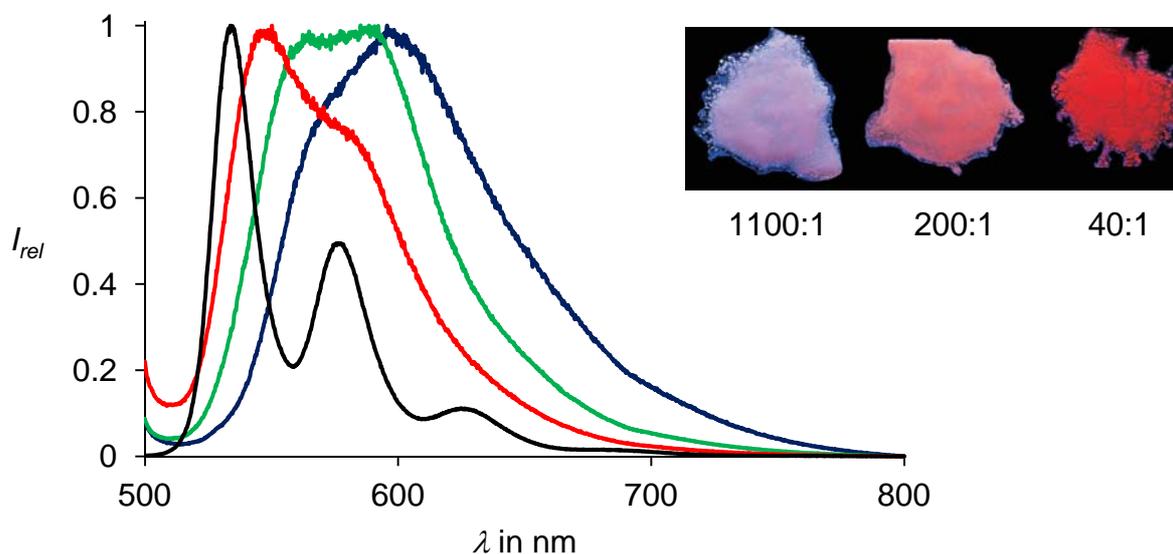


Abbildung 126: Links: Festkörper-Fluoreszenzspektren ($\lambda_{exc} = 490$ nm) von acetylierten MOF-Farbstoff Proben (rot: Linker/Farbstoff **184** Verhältnis 1100:1; grün: 200:1; blau: 40:1) verglichen mit dem Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs **184** in Chloroform (schwarz). Rechts: Fluoreszenzfotos der drei Proben.

Die in Abbildung 126 gezeigten Fluoreszenzspektren sind typisch für konzentrationsbedingte Aggregationseffekte von Perylenfarbstoffen. Das Spektrum vom MOF mit der niedrigsten Farbstoffkonzentration (rote Linie) ähnelt dem Fluoreszenzspektrum des isolierten Farbstoffs in Chloroform (schwarze Linie). In Lösung ist die Aufspaltung von drei vibronischen Übergängen gut zu erkennen, wohingegen sie im Festkörperspektrum (rote Linie) nur noch zu erahnen sind. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass bei geringen Farbstoffkonzentrationen die Farbstoffmoleküle größtenteils isoliert in das Netzwerk eingebaut werden. Mit steigender Farbstoffkonzentration (grüne Linie) enthält das Spektrum immer mehr einen längerwelligen Anteil, bis es schließlich stark bathochrom verschoben ist (blaue Linie). Vibronische Übergänge sind nun im Spektrum nicht mehr zu erkennen. Beide Phänomene, die bathochrome Verschiebung und Abänderung des Spektrums sind typisch für aggregierte Farbstoffsysteme und ähneln dem Verhalten von teilweise aggregierten Farbstoffen in Mizellen.^[150] Die Aggregationen der Farbstoffe können mittels eines Cyclophan simuliert werden.^[31] Das Cyclophan **185** dient als Modell für permanente H-Aggregate, wo ähnliche bathochrome Verschiebungen und spektrale Strukturen, wie bei

den verschiedenen acetylierten MOF-Farbstoff Proben, beobachtet werden können (siehe Abbildung 127).

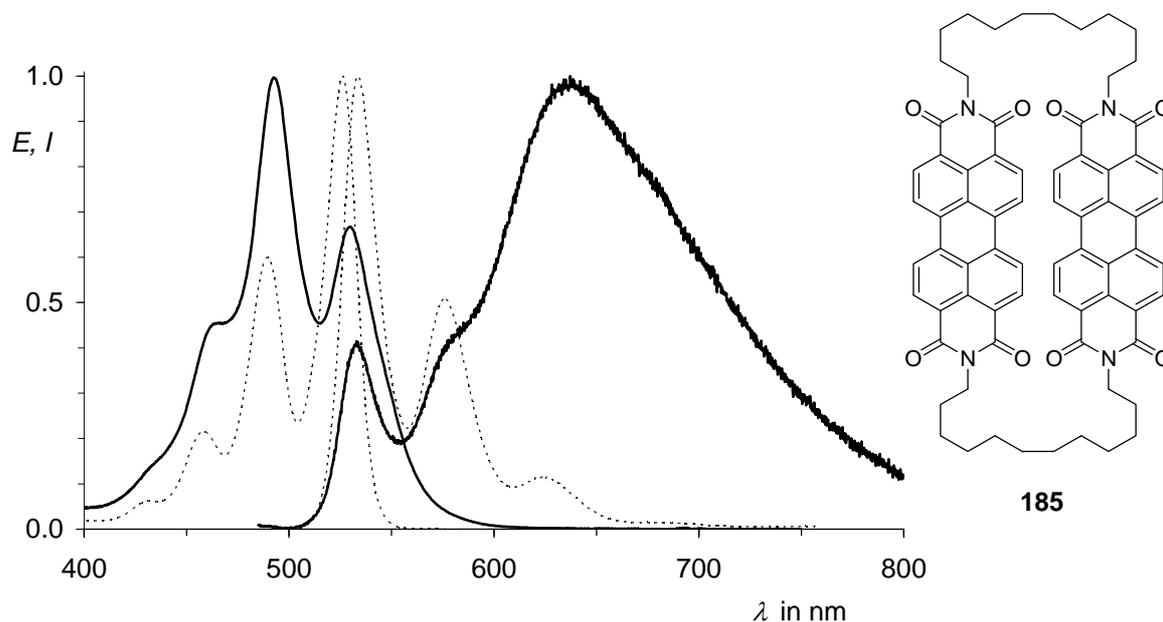


Abbildung 127: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) des Cyclophans **185** in Chloroform (dicke, durchgezogene Linien) verglichen mit dem monochromophoren Referenzfarbstoff S-13 (**4**) (dünne, gestrichelte Linien).^[150]

Anhand der Spektren ist zu erkennen, dass isolierte Chromophore vorzugsweise bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen und Dimere oder höhere Aggregate bei hohen Konzentrationen eingebaut werden.

Um den Einbau des Farbstoffs **184** in das MOF Gerüst besser untersuchen zu können wurden zwei sterisch anspruchsvollere Perylenderivate bereitgestellt. So konnte das T-förmige Benzoperylentrissimid **186** ausgehend von S-13-Benzoperylen (**6**) in einer Ausbeute von 44 %, sowie das Imidazoloperylen **187** ausgehend von S-13-OBISIM-MIMA^[151,152] in einer Ausbeute von 52 % analysenrein gewonnen werden. Die beiden neuen Farbstoff-Linker **186** und **187** wurden unter analogen Synthesebedingungen, wie bei den MOF-Farbstoff(**184**) Proben, umgesetzt (siehe Abbildung 128).

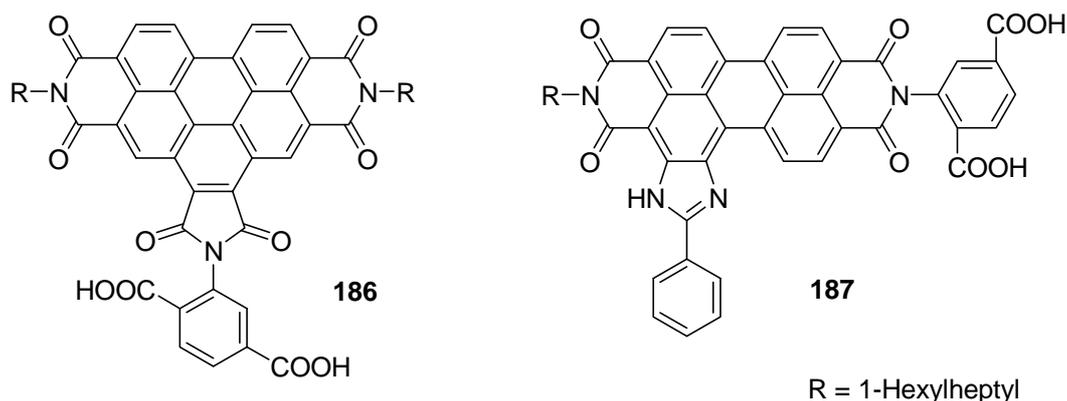


Abbildung 128: Perylenderivate **186** und **187** mit funktionellem Terephthalsäurerest.

Die aufgereinigte MOF Probe (Linker/Farbstoff(**186**)-Verhältnis 40:1) zeigte nur eine sehr geringe Färbung. Da MIL-101(Al)-NH₂ bereits eine leichte Gelbfärbung besitzt wurde dies nicht als erfolgreicher Einbau des Farbstoffs in das Gerüst gewertet. Ein Auflösungsexperiment der MOF-Farbstoff(**186**) Probe bestätigte die Befürchtung. Es konnte kein Farbstoff NMR-spektroskopisch mehr nachgewiesen werden. Man muss davon ausgehen, dass das Benzoperylen-Derivat **186** sterisch zu anspruchsvoll ist, um effektiv in das MOF-Gerüst eingebaut zu werden.

Die andere aufgereinigte MOF Probe (Linker/Farbstoff(**187**)-Verhältnis 40:1) hingegen zeigte eine intensive Violettfärbung. Ein Auflösungsexperiment bestätigt hier den erfolgreichen Einbau des Farbstoffs **187** in das MIL-101(Al)-NH₂ Gerüst. Die gewonnene MOF-Farbstoff(**187**) Probe konnte analog zu den MOF-Farbstoff(**184**) Proben mit Essigsäureanhydrid zur Fluoreszenz gebracht werden (siehe Abbildung 129). Obwohl der Farbstoff **187** in einem Verhältnis von 1:40 zur 2-Aminoterephthalsäure eingesetzt wurde, zeigt das Festkörper-Fluoreszenzspektrum der daraus resultierenden Probe eine fast identische Struktur wie das Spektrum der MOF-Farbstoff(**184**) Probe mit einem Linker/Farbstoff(**184**)-Verhältnis von 1100:1. Da man von der Struktur des Festkörper-Fluoreszenzspektrums auf die Konzentration des eingebauten Farbstoffs schließen kann, kann davon ausgegangen werden, dass der Farbstoff **187** durch sterische Hinderung des Phenylimidazol-Rests eine geringere Einbaurrate wie der Farbstoff **184** besitzt. Ein paarweiser Einbau und die damit verbundenen spektralen Phänomene können ebenfalls nicht beobachtet werden.

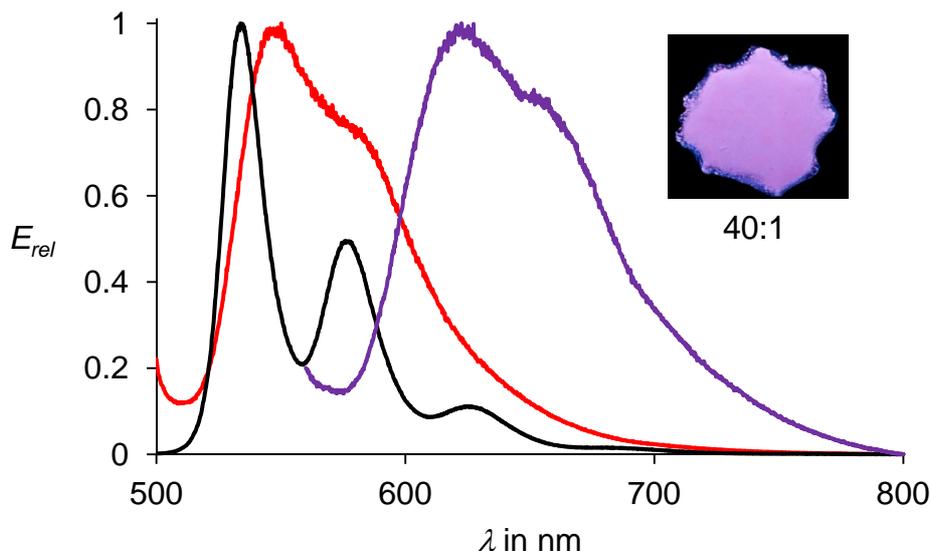


Abbildung 129: Festkörper-Fluoreszenzspektren von acetylierten MOF-Farbstoff Proben (rot: Linker/Farbstoff **184** Verhältnis 1100:1; violett: Linker/Farbstoff **187** Verhältnis 40:1) verglichen mit dem Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs **184** in Chloroform (schwarz). Einschub: Fluoreszenzfoto der MOF-Farbstoff(**187**) Probe (40:1).

Die entwickelte Methode zur Darstellung neuartiger hochfluoreszierender MOF-Farbstoff Substanzen erweist sich als stringent und einfach. Die Synthese des MOF-Farbstoffs muss nicht von der Standardsynthesevorschrift von MIL-101(Al)-NH₂ abgeändert werden, lediglich die gewünschte Menge an Farbstoff muss hinzugefügt werden. Die Fluoreszenz kann durch die Acetylierung der restlichen Aminogruppen angeschaltet werden. Die dabei gewonnen MOFs zeigen eine beachtliche chemische und thermische Stabilität. Zudem interagieren die Chromophore im MOF-Gerüst miteinander und zeigen eine durch die Konzentration des Farbstoffs variable Fluoreszenz. Dieses Phänomen der Wechselwirkungen der Chromophore im MOF-Gerüst bietet die Grundlage für potenzielle MOF-Chemosensoren. Es ist anzunehmen, dass auch andere funktionelle Gruppen, als Chromophore oder Aminogruppen, mit den eingebauten Farbstoffmolekülen in Wechselwirkung treten können. So wäre ein an das MOF-Gerüst gebundener Kronenether denkbar, welcher als Rezeptor für Metallionen dient und in Wechselwirkung mit den Farbstoffen treten kann. Für den Aufbau eines Rezeptor/Transducer Chemosensor-Systems sind, aufgrund ihrer großen Oberflächen und Poren, metall-organische Netzwerke mit eingebauten Fluorophoren ideale Ausgangsmaterialien.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe von Benzoperylen-Perylen Modellbichromophoren synthetisiert, anhand derer der *Förster*-Resonanzenergietransfer bezüglich der Orientierungs- und Abstandsabhängigkeit der Chromophore zueinander untersucht werden konnte.

Zunächst wurden die Modellfarbstoffe **14**, **23**, **25** und **33** dargestellt, welche durch Phenylen-, Naphthylen- oder Pyrenggruppen voneinander getrennt werden. Spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass trotz der Orthogonalität der Übergangsdipolmomente des Farbstoffs **14** ein höchst effizienter Energietransfer entgegen der *Förster* Formel stattfindet. Die Verschiebung der Chromophore im Raum durch unterschiedliche Brückenmoleküle bestätigte nochmals die Orientierungsunabhängigkeit des Energietransfers bei den Modellfarbstoffen.

Um eine Abhängigkeit des Energietransfers vom Brückenmolekül auszuschließen, wurden die Modellfarbstoffe **51**, **66**, **74** und **81** synthetisiert. Diese Benzoperylen-Perylen-Bichromophore zeichnen sich durch aliphatische polycyclische Brücken aus, mit welchen ein orbitalinduzierter Energietransfer durch sp^3 -Zentren verhindert werden kann. Die Effizienz des Energietransfers der Modellfarbstoffe blieb jedoch nahe bei 100 %. Die Modellfarbstoffe **74** und **81**, deren Molekülstruktur durch eine Diamantaneinheit einer „frozen vibration“ nachempfunden ist, zeigen analoge spektroskopische Eigenschaften.

Durch die Entwicklung einer neuartigen Synthesemethode für Perylenbisimide mit *N-tert*-Alkylresten wurden somit auch die Modellfarbstoffe **115**, **120** und **121** synthetisch zugänglich. Auch diese Verbindungen zeigen einen höchst effizienten Energietransfer trotz fixierter Orientierung der Chromophore.

Um den Einfluss der Brückenregidität auf den Energietransfer zu untersuchen, wurden die vier Modellfarbstoffe **51**, **156**, **164** und **174** bereitgestellt. Die zunehmende Steifigkeit der Brücken zeigte keine Änderung des Energietransfers. Eine Untersuchung mittels Kurzzeitspektroskopie steht noch aus.

Um die Abstandsabhängigkeit des *Förster*-Resonanzenergietransfers untersuchen zu können, wurden drei weitere Modellfarbstoffe, nämlich **173**, **177** und **179**, erfolgreich synthetisiert. Hierbei zeigte sich bereits beim Bichromophor **173**, dessen Chromophore einen intramolekularen Abstand von 41 Å besitzen, im Vergleich zum Farbstoff **51** (29 Å), eine deutlich detektierbare Eigenfluoreszenz des Energiedonors. Diese nahm sukzessive mit

zunehmender Separation der Chromophore bei den Verbindungen **177** (50 Å) und **179** (58 Å) zu. Außerdem beobachtete man eine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit für den Energietransfer. Durch diese Reihe an Modellfarbstoffen konnte die Abstandsabhängigkeit des *Förster*-Resonanzenergietransfers bestätigt und untersucht werden. Die Tendenz der R^6 -Relation zwischen Effizienz und Abstand kann weitergeführt werden.

Zusätzlich konnten Methoden zur Funktionalisierung von metall-organischen Gerüsten (MOFs) mit Perylenfarbstoffen erarbeitet werden. Dabei wurden die Farbstoffmoleküle durch geeignete Ankergruppen an das Gerüst gebunden. Dies gelang entweder durch eine postsynthetische Modifikation mit dem Pyridin-Rest ausgestatteten Farbstoff **180** oder durch einen direkten Einbau des Farbstoffs **184** in das Gerüst. Die gewonnenen Hybridmaterialien wurden durch diverse analytische Methoden wie XRD, BET, IR, TGA oder REM vollständig charakterisiert. Besonderer Wert wurde auf eine mögliche Verwendung der neuen Materialien als MOF-Biosensoren gelegt. So beobachtete man eine von der Farbstoffkonzentration abhängige Festkörperfluoreszenz, die der von Cyclophanen ähnelt. Derartige fluoreszierende poröse Materialien stellen eine neuartige Pigmentklasse dar.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Kommerziell erhältliche Ausgangsmaterialien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. 1-Hexylheptylamin,^[153] S-13-MIMA,^[16] (5) S-13-Benzoperylen^[17] (6), S-13-OBISIM-MIMA^[152], Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid^[154] sowie das *Bestmann-Ohira Reagenz* (Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphonat)^[99] wurden entsprechend den Literaturvorschriften bereitgestellt. Verwendete Lösungsmittel wurden nach allgemein bekannten Verfahren gereinigt und getrocknet.

Zum Einwiegen der eingesetzten Edukte und zur Gewichtsbestimmung der synthetisierten Produkte wurde entweder eine Feinwaage mit einer Genauigkeit von ± 1 mg oder eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg der Firma Mettler Toledo verwendet. Für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurde an einer Ultramikrowaage der Firma Satorius mit einer Genauigkeit von ± 0.01 μg eingewogen.

Bei Versuchen, die unter Luft- bzw. Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt wurden, erfolgte die Arbeit mit Hilfe der Schlenktechnik unter Verwendung einer aus Glas gefertigten Schlenkapparatur und einer Feinvakuumanlage, mittels derer ein Druck von bis zu 1×10^{-3} mbar eingestellt werden konnte. Die Reaktionsdurchführung erfolgte entweder in Ein-, Zwei- oder Dreihalskolben, in Schlenkkolben diverser Größe oder in 10, 25, oder 50 mL Schlenkrohren unter Einsatz von Magnetührstäbchen. Als Inertgase wurden Stickstoff bzw. Argon mit einer jeweiligen Reinheit von 5.0 bzw. 4.8 verwendet.

Zur Reaktionskontrolle und chromatographischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte kamen Dünnschichtchromatographieplatten „Alugramm SIL G/UV₂₅₄“ (Kieselgel 60; Schichtdicke 0.25 mm) der Firma Merck zum Einsatz, welche zusätzlich einen Fluoreszenzindikator enthielten. Falls nötig wurden die DC-Platten mit Sprühlösungen^[155] behandelt und ggf. erhitzt.

Die Reinigung und Isolierung der jeweiligen Reaktionsprodukte erfolgte durch Anwendung der Säulenchromatographie. Hierfür diente *Kieselgel 60* der Firma Merck (grobes Kieselgel: Korngröße zwischen 0.063 und 0.200 mm; feines Kieselgel: Korngröße zwischen 0.040 und 0.063 mm) sowie neutrales oder basisches Aluminiumoxid der Firma Machery & Nagel als

stationäre Phase. Als mobile Phase wurde meist ein an das Reaktionsgemisch angepasstes Lösemittelgemisch aus Chloroform und Ethanol verwendet.

5.2 Analytische Methoden und verwendete Gerätschaften

Für die Analysen der gewonnenen Substanzen wurden folgende Methoden verwendet:

NMR-Spektroskopie

Die Messungen erfolgten an folgenden Geräten:

200 MHz: *Varian Mercury 200*

300 MHz: *Varian Vnmrs 300*

400 MHz: *Varian Inova 400, Varian Vnmrs 400*

600 MHz: *Bruker AMX 600, Varian Vnmrs 600*

Die Messungen erfolgten in Lösung in den entsprechenden deuterierten Lösungsmitteln. Die chemischen Verschiebungen werden in parts per millions (ppm) relativ zu den Lösungsmittelsignalen als δ -Werte angegeben. Zur Bestimmung der beobachteten Signale wurden durch folgende Abkürzungen die Multiplizitäten charakterisiert. s (Singulett), d (Duplett), t (Triplet), q (Quartett), qi (Quintett), m (Multipllett) und br (breit).

Schmelzpunkt

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte unkorrigiert und wurde mit dem *Büchi 535 Melting Point* Messgerät durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System unter Verwendung einer ATR-Einheit. Die Probe kann dabei direkt auf die Probenzelle aufgetragen. Die Absorptionsmaxima werden bei allen Proben in der Einheit cm^{-1} angegeben und erstrecken sich über einen Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} . Für die qualitative Charakterisierung der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m) und schwach (w).

Optische Spektroskopie

UV/Vis-Spektroskopie: *Varian Cary 5000*: Messungen von 200-3200 nm, Integrationszeit 0.100 s, Datenintervall 0.200 nm, Abtastrate 120 nm min^{-1} , Spektrale Bandbreite 0.200 nm.

Bruins Instruments Omega 20: Messungen von 350-750 nm, Spaltbreite bei Messungen im UV-Bereich 0.350 mm, Spaltbreite bei Messungen im Vis-Bereich 0.200 mm, Datenintervall 0.200 nm.

Fluoreszenzspektroskopie: *Varian Cary Eclipse*, Detektor Hamamatsu R3896, Anregungsspalt 5.0 nm, Detektionsspalt 5.0 nm, Datenpunktabstand 0.20 nm, Integrationszeit 0.10 s, Detektorspannung 590 mV, Abtastrate 120 nm min^{-1} .

Fluoreszenzquantenausbeuten: Die Messung erfolgte nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten.^[156]

Massenspektrometrie

EI-Messungen: *Finnigan MAT 95*: Quelltemperatur: 250 °C, Elektronenenergie: 70 eV. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI) wurden auf einem Platinfaden von 20 - 1600 °C mit einer Rate von 120 °C min^{-1} , Direktinsertions-Proben (DIP/EI) in einem Aluminiumtiegel von 20 - 400 °C mit einer Rate von 60 °C min^{-1} geheizt. Auflösung bei Niederauflösung: etwa 1000, Auflösung bei Hochauflösung: etwa 5000, für Spektrenvergleiche: *NIST-EPA-NIH Mass Spectral Library 05*.

ESI-Messungen: *Thermo Finnigan LTQ FT* mit *Finnigan IonMax* Ionenquelle mit ESI-Kopf: Heizerkapillarentemperatur: 250 °C, Spraykapillarenspannung: 4 kV, Stickstoff-Schießgasdruck: 30 arb, Auflösung: 100.000 bei m/z 400.

FAB-Messungen: *Finnigan JMS-700*: Ionisation der Proben durch Beschuss mit 8 kV beschleunigten Xenonatomen. Matrix: Nitrobenzylalkohol, in Einzelfällen Glycerin.

MALDI-Messungen: *Bruker Daltonics Autoflex II* Matrix: Anthracen.

Elementaranalyse

Die molekulare Zusammensetzung der zu charakterisierenden Substanzen erfolgte durch Verbrennungsanalyse an einem *Elementar vario EL* und einem *Elementar vario micro cube* im Mikroanalytischen Labor der Fakultät für Chemie und Pharmazie der LMU.

5.3 Allgemeine Synthesevorschriften

5.3.1 Synthese von unsymmetrisch-substituierten Perylenbisimiden

9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**5**) und das entsprechende Amin wurden in geschmolzenem Imidazol gelöst und 3 h bei 150 °C gerührt. Zur noch warmen Reaktionslösung gab man ein wenig Ethanol und goss anschließend auf wässrige Salzsäure (2 M). Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

5.3.2 Synthese von substituierten Benzoperylentrismiden

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**6**) und das entsprechende Amin wurden in Chinolin gelöst und 22 h bei 180 °C gerührt. Die noch warme Reaktionslösung goss man auf wässrige Salzsäure (2 M). Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

5.3.3 *Sonogashira-Kreuzkupplung* zur Funktionalisierung von Monochromophoren mit endständigen Alkinen

Unter Schutzgas wurde der entsprechende Aryliodfarbstoff, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI und Triphenylphosphin vorgelegt und in THF gelöst. Zu dieser Lösung gab man das entsprechende Alkin und Triethylamin. Diese Reaktionslösung ließ man für eine definierte Dauer bei einer definierten Temperatur rühren. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M) und H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Anschließend wurde der Farbstoff säulenchromatographisch aufgereinigt.

5.3.4 Sonogashira-Kreuzkupplung zur Darstellung bichromophorer Farbstoffsysteme

Unter Schutzgas wurde der entsprechende Farbstoff mit endständigen Alkin, der Aryliodfarbstoff, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI und Triphenylphosphin vorgelegt und in THF/Triethylamin gelöst. Diese Reaktionslösung ließ man für eine definierte Dauer bei einer definierten Temperatur rühren. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M) und H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Anschließend wurde der Farbstoff säulenchromatographisch aufgereinigt.

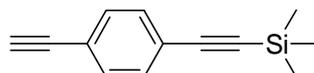
5.3.5 Entfernung von Silylschutzgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid an Farbstoffsystemen

Der Farbstoff wurde in THF gelöst, mit einer Bu₄NF-Lösung versetzt und bis zu 30 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion gab man H₂O hinzu und die Mischung wurde dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Anschließend wurde der Farbstoff säulenchromatographisch aufgereinigt.

5.4 Dargestellte Verbindungen

5.4.1 Vorstufen

5.4.1.1 (4-Ethynylphenylethynyl)trimethylsilan^[42] (12)



Unter Schutzgas wurde 1,4-Diethynylbenzol (1.68 g, 13.3 mmol) in THF (12 mL) gelöst und auf -60 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropfte man Ethylmagnesiumbromid (1.00 M in THF, 13.3 mL, 13.3 mmol). Die Lösung ließ man auf 0 °C erwärmen und gab Chlortrimethylsilan (1.45 g, 13.3 mmol) hinzu. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung 3 h bei 80 °C rühren. Die Mischung gab man auf eine wässrige NH₄Cl-Lösung, trennte die organische Phase ab, wusch mit H₂O sowie einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung und trocknete über MgSO₄.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (400 × 44 mm); Eluent: *i*-Hexan

R_f-Wert (*i*-Hexan) = 0.45

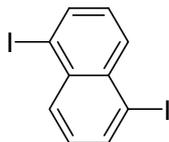
Ausbeute: 1.58 g (60 %) farblose Kristalle

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.27 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 3.18 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 7.40-7.47 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{arom.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -0.1, 78.9, 83.2, 96.5, 104.4, 122.1, 123.6, 131.7, 131.8, 131.9, 132.0 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 198.2 (11) [*M*⁺], 183.2 (100) [*M*⁺-CH₃], 153.1 (4), 120.1 (6).

5.4.1.2 1,5-Diiodonaphthalin^[44] (17)



Zu einer Lösung von NaNO₂ (3.0 g, 44 mmol) in konzentrierter H₂SO₄ (25 mL) bei 0 °C gab man tropfenweise eine Lösung 1,5-Diaminonaphthalin (3.0 g, 19 mmol) in Eisessig (25 mL). Die Mischung ließ man 15 min rühren und goss anschließend auf Eis (50 g) und Harnstoff (0.25 g) und gab Kaliumiodid (0.1 kg, 0.6 mol) in H₂O (100 mL) hinzu. Man ließ die Reaktionslösung über Nacht rühren, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und trocknete *in vacuo*.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (200 × 44 mm); Eluent: Dichlormethan/ *i*-Hexan 2:1

R_f-Wert (Dichlormethan/ *i*-Hexan 2:1) = 0.50

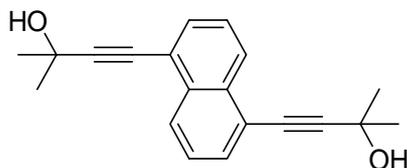
Ausbeute: 3.6 g (50 %) leicht gelber Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.28 (t, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 8.14 ppm (d, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 379.9 (100) [*M*⁺], 250.1 (29), 126.0 (35).

HRMS (C₁₀H₆¹²⁷I₂): Ber.: 379.8559 [*M*⁺]; Δ = - 0.0021
Gef.: 379.8538 [*M*⁺].

5.4.1.3 1,5-Di[4-(2-methylbut-3-in-2-ol)]naphthalin^[44] (18)



Unter Schutzgas wurde 1,5-Diiodonaphthalin (**17**) (3.00 g, 7.92 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (54 mg, 0.08 mmol) und CuI (14 mg, 9 μmol) vorgelegt und in Diethylamin (25 mL) gelöst. Zu dieser Lösung gab man 2-Methylbut-3-in-2-ol (1.47 g, 17.5 mmol), und ließ 21 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel *in vacuo*, nahm den Rückstand in CH₂Cl₂ auf und wusch mit einer gesättigten wässrigen NH₄Cl-Lösung. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (200 × 44 mm); Eluent: *i*-Hexan/Ethylacetat 2:1

R_f-Wert (*i*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.35

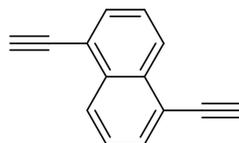
Ausbeute: 781 mg (34 %) als farbloses Pulver

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.73 (s, 12 H, 4 × CH₃), 2.16 (s, 2 H, 2 × C-OH), 7.49 (t, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.67 (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.27 ppm (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 292.2 (76) [*M*⁺], 277.1 (82), 259.1 (18), 219.1 (12), 189.1 (14), 176.1 (13).

HRMS (C₂₀H₂₀O₂): Ber.: 292.1463 [*M*⁺]; Δ = - 0.0003
Gef.: 292.1460 [*M*⁺].

5.4.1.4 1,5-Diethinylnaphthalin^[44] (**19**)



Unter Schutzgas wurde 1,5-Di[4-(2-methylbut-3-in-2-ol)]naphthalin (**18**) (500 mg, 1.71 mmol) sowie NaOH-Pulver (95 mg, 2.4 mmol) vorgelegt und in trockenem Toluol

(70 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung ließ man 20 h unter Rückfluss rühren. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (200 × 44 mm); Eluent: *i*-Hexan/Ethylacetat 3:1

R_f -Wert (*i*-Hexan/Ethylacetat 2:1) = 0.40

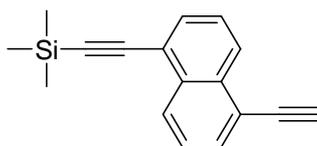
Ausbeute: 204 mg (68 %) als farbloses Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.48 (s, 2 H, 2 × CH_{Alkin}), 7.51 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.77 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.38 ppm (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 176.1 (100) [M^+], 150.0 (8).

HRMS (C_{14}H_8): Ber.: 176.0626 [M^+]; Δ = - 0.0009
Gef.: 176.0617 [M^+].

5.4.1.5 (5-Ethynyl-naphthalin-1-ylethynyl)trimethylsilan (20)



Unter Schutzgas wurde 1,5-Diethynyl-naphthalin (204 mg, 1.16 mmol) (**19**) in THF (2.5 mL) gelöst und auf - 60 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropfte man Ethylmagnesiumbromid (1 M in THF, 1.16 mL, 1.16 mmol). Die Lösung ließ man auf 0 °C erwärmen und gab Chlortrimethylsilan (125 mg, 1.16 mmol) hinzu. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung 3 h bei 80 °C rühren. Die Mischung gab man auf eine wässrige NH_4Cl -Lösung, trennte die organische Phase ab, wusch mit H_2O , einer gesättigten wässrigen NaCl -Lösung und trocknete über MgSO_4 . Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

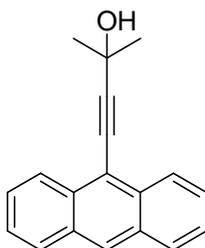
Ausbeute: 139 mg (48 %) als farbloses Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.32 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.47 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 7.47-7.53 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.71-7.78 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.30-8.39 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 248.2 (100) [M^+], 233.2 (42) [$M^+ - \text{CH}_3$], 189.2 (18), 116.6 (12).

HRMS ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}^{28}\text{Si}$): Ber.: 248.1021 [M^+]; Δ = - 0.0019
Gef.: 248.1002 [M^+].

5.4.1.6 4-(Anthracen-9-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol^[45] (26)



Unter Schutzgas wurden 9-Bromanthracen (2.0 g, 8.0 mmol), Triphenylphosphin (31 mg, 0.12 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladiumchlorid (15 mg, 21 μmol) und Kupfer(I)iodid (20 mg, 0.11 mmol) in Triethylamin (10 mL) suspendiert. Nach mehrminütigem Rühren wurde 2-Methylbut-3-in-2-ol (1.5 g, 16 mmol) zugefügt. Die Mischung wurde 4 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Wasser (50 mL) sowie gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (CHCl_3) = 0.30

Ausbeute: 1.5 g (71 %) leicht orangener Feststoff

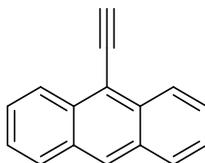
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.85$ (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 7.46-7.61 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.42 (s, 1 H, $1 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.49 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 31.9, 66.2, 78.9, 105.2, 116.6, 125.6, 126.5, 126.6, 127.7, 128.6, 131.1, 132.6$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 260.1 (90) [M^+], 245.1 (63), 226.0 (17), 217.0 (22), 202.0 (79), 200.0 (22), 122.5 (13).

HRMS ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$): Ber.: 260.1194 [M^+]; $\Delta = -0.0001$
 Gef.: 260.1195 [M^+].

5.4.1.7 9-Ethynylanthracen^[45] (27)



Unter Schutzgas wurde 4-(Anthracen-10-yl)-2-methylbut-3-in-2-ol (**26**) (1.53 g, 5.89 mmol) in trockenem Toluol (40 mL) gelöst und mit Kaliumhydroxid (85 %, 430 mg, 7.66 mmol) versetzt. Die Mischung wurde in einem vorgeheizten Ölbad 20 min bei 120 °C gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: *i*-Hexan

R_f -Wert (*i*-Hexan) = 0.30

Ausbeute: 716 mg (60 %) braunes Öl

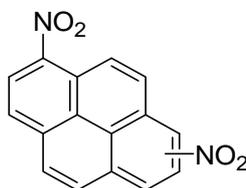
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.99$ (s, 1 H, $1 \times \text{CH}_{\text{Alkin}}$), 7.48-7.62 (m, 4 H, $4 \times$

$\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.99-8.05 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.46 (s, 1 H, $1 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.55-8.62 ppm (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 202.1 (100) [M^+], 174.0 (3), 150.0 (2), 100.0 (4), 83.9 (29).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$): Ber.: 202.0777 [M^+]; $\Delta = \pm 0.0000$
 Gef.: 202.0777 [M^+].

5.4.1.8 1,6-Dinitropyren^[46] (30)



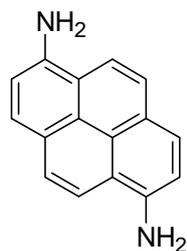
Pyren (10.0 g, 49.5 mmol) wurde in Eisessig (100 mL) bei 90 °C gelöst. Konzentrierte Salpetersäure (7.5 mL) wurde langsam über einen Tropftrichter zugetropft. Die Mischung wurde eine halbe Stunde bei 90 °C gerührt, der dabei entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Das gewonnene Produkt bestand aus einem Isomerengemisch des 1-Nitropyrens sowie der 1,3-, 1,6- und 1,8 Dinitropyrene und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 13.6 g hellgelbes Pulver (Isomerengemisch)

MS (DEP/EI): m/z (%): 292.0 (76) [M^+], 247.1 (40), 232.1 (6), 217.1 (19), 200.1 (100), 189.1 (21), 174.0 (6), 100.0 (7), 84.9 (11), 82.9 (18).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$): Ber.: 292.0476 [M^+]; $\Delta = - 0.0001$
 Gef.: 292.0475 [M^+].

5.4.1.9 1,6-Diaminopyren^[46] (**31**)



Natriumhydrogensulfid Hydrat (42 g, 0.75 mol) wurde in Wasser (100 mL) gelöst und über einen Tropftrichter zu einer Lösung aus Nitro- und Dinitropyrenisomeren (**30**) (13.6 g, 46.6 mmol) in Ethanol (100 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 110 °C gerührt, mit Wasser (100 mL) versetzt und abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Anschließend konnten die verschiedenen Isomere der Aminopyrene säulenchromatographisch voneinander getrennt werden.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: CH₂Cl₂

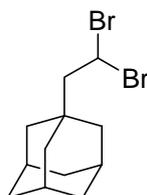
R_f-Wert (CH₂Cl₂) = 0.40

Ausbeute an 1,6-Diaminopyren (**31**): 0.40 g (4 %) ockerfarbener Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 5.72 (s, 4 H, 2 × NH₂), 7.54-8.02 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 272.3 (100), 257.2 (42), 241.2 (31), 232.2 (22) [*M*⁺], 216.2 (21), 200.2 (32).

5.4.1.10 1-(2,2-Dibromethyl)adamantan^[47] (**34**)



Unter Schutzgas wurde 1-Bromadamantan (4.00 g, 18.6 mmol) vorgelegt und in Vinylbromid (10 mL) bei -65 °C gelöst. Dazu gab man portionsweise AlBr_3 (1.50 g) und ließ die Reaktionsmischung dann 4 h bei -65 °C rühren. Anschließend gab man CH_2Cl_2 (50 mL) hinzu und goss auf wässrige Salzsäure (2%, 200 mL). Die wässrige Phase wurde dreimal mit CHCl_3 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wässriger Salzsäure (2%), H_2O und einer gesättigten wässrigen NaCl -Lösung gewaschen sowie über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand durch eine Kugelrohrdestillation aufgereinigt.

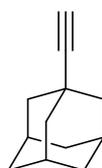
Ausbeute: 3.30 g (55 %)

Siedepunkt: 151 °C bei $5.0 \cdot 10^{-1}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.58\text{-}1.74$ (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 1.97 (s, 3 H, $3 \times \text{CH}$), 2.52 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 2 H, CH_2), 5.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 1 H, CHBr_2).

MS (DEP/EI): m/z (%): 321.1 (100) [M^+], 241.1 (10) [$M^+ - \text{Br}$], 135.2 (95), 79.1 (15).

5.4.1.11 1-Ethynyladamantan^[47] (35)



1-(2,2-Dibromomethyl)adamantan (3.96 g, 12.2 mmol) (**34**) wurde in Diethylenglycol (15 mL) gelöst und mit KOH-Pulver (85 %, 4.4 g, 78.6 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 9 h unter Rückfluss gerührt. Man ließ die Lösung abkühlen und extrahierte dreimal mit Et_2O . Die vereinigten organischen Phasen wusch man dreimal mit H_2O und trocknete über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand durch Sublimation *in vacuo* gereinigt.

Ausbeute: 856 mg (44 %)

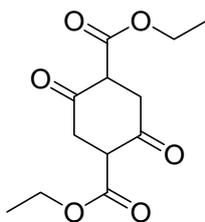
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.71$ (s, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.92 (s, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.98 (s, 3 H, $3 \times \text{CH}$), 2.12 ppm (s, 1 H, CH_{Alkin}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 27.9, 36.3, 42.8, 66.6, 72.4, 93.1$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 160.1 (100) [M^+], 145.1 (41), 131.1 (29), 117.1 (44), 103.1 (30).

HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}$): Ber.: 160.1252 [M^+]; $\Delta = -0.0009$
 Gef.: 160.1243 [M^+].

5.4.1.12 2,5-Dioxocyclohexan-1,4-dicarbonsäurediethylester^[48] (40)



Natriumhydrid (20 g 0.5 mol, 60 % Dispersion in Mineralöl) wurde in Ethylenglycol-dimethylether (200 mL) aufgeschwemmt. Zur Suspension gab man *tert*-Butanol (1.3 g) und erhitzte auf 60 °C. Nach Ende der Gasentwicklung gab man Bernsteinsäurediethylester (87 g, 0.5 mol) über einen Tropftrichter innerhalb von 30 min hinzu. Die Lösung ließ man 12 h bei 60 °C rühren. Die Reaktionsmischung ließ man abkühlen und versetzte mit H_2SO_4 (3 M, 0.15 L). Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan und H_2O gewaschen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 53.7 g (84 %) blassgelbe Kristalle

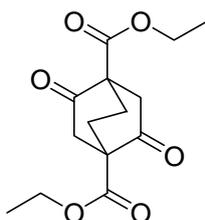
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.30$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 3.17 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 4.23 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 12.20 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 15.0, 28.5, 60.7, 93.2, 168.4, 171.3$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 256.1 (79) [M^+], 210.1 (100), 165.1 (20), 142.1 (66), 137.1 (90).

HRMS ($C_{12}H_{16}O_6$): Ber.: 256.0947 [M^+]; $\Delta = + 0.0004$
 Gef.: 256.0951 [M^+].

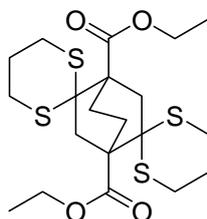
5.4.1.13 2,5-Dioxobicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester^[48] (41)



5-Dioxocyclohexan-1,4-dicarbonsäurediethylester (40) (45.7 g, 180 mmol) und Natriumhydrid (14.3 g, 360 mmol, 60 % Dispersion in Mineralöl) gab man abwechselnd in kleinen Portionen in Ethylenglycoldimethylether (350 mL). Die Reaktionsmischung erhitzte man anschließend 3 h auf 100 °C. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der rosavioletter Rückstand wurde mit 1,2-Dibromoethan (500 mL, 5.71 mol) versetzt und 40 h bei 100-110 °C gerührt. Anschließend wurde überschüssiges 1,2-Dibromoethan mittels Wasserdampfdestillation entfernt. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit wässriger NaOH-Lösung (1%), H_2O , Ethanol und *n*-Hexan gewaschen, sowie aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 20.8 g (41 %) farblose Kristalle

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1.30$ (t, $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 2.66 (s, 2 H, 2 \times CH), 2.76 (s, 2 H, 2 \times CH), 3.05 (s, $^3J(H,H) = 2.6$ Hz, 2 H, 2 \times CH), 3.23 (s, $^3J(H,H) = 2.6$ Hz, 2 H, 2 \times CH), 4.25 ppm (q, $^3J(H,H) = 7.1$ Hz, 4 H, 2 \times CH_2).

5.4.1.14 2,5-Bisdithianbicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester^[48] (42)


Zu einer Lösung $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (BF_3 -Gehalt $\geq 46\%$, 31.2 mL) in CHCl_3 (104 mL) tropfte man langsam und unter Eiskühlung eine Lösung 2,5-Dioxobicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester (**41**) (20.8 g, 73.7 mol) und 1,3-Dimercaptopropan (29.6 mL, 296 mmol) in CHCl_3 (50 mL). Anschließend ließ man die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur rühren. Die Lösung wurde mit einer wässrigen NaOH-Lösung (2 N) und mit H_2O gewaschen, sowie über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 27.6 g (81 %) zitronengelbe Kristalle

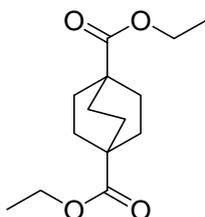
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.31$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.83-1.97 (m, 4 H), 2.03-2.10 (m, 2H), 2.58-2.67 (m, 2 H), 2.70 (s, 1 H), 2.72 (s, 1 H), 2.73-2.76 (m, 1 H), 2.76-2.78 (m, 1 H), 2.80-2.82 (m, 1 H), 2.82-2.85 (m, 1 H), 3.05-3.13 (m, 4 H), 3.20 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.8$ Hz, 1 H), 3.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.8$ Hz, 1 H), 4.19-4.24 ppm (m, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.2, 23.8, 25.0, 27.1, 27.2, 44.0, 49.5, 53.6, 61.3, 172.3$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 462.1 (100) [M^+], 354.4 (15), 329.1 (83), 256.0 (21), 217.0 (31), 132.0 (50).

HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4^{32}\text{S}_4$): Ber.: 462.1027 [M^+]; $\Delta = -0.0012$
 Gef.: 462.1015 [M^+].

5.4.1.15 Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester^[48] (43)



Raney Nickel (50 g, Al-Ni 50/50 Raney-Typ-Katalysator, Pulver) wurde frisch aktiviert, in ethanolische Phase gebracht und zu einer Lösung 2,5-Bisdithianbicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester (**42**) (6.0 g, 13 mmol) in EtOH (200 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung ließ man 3 d bei 100 °C rühren. Anschließend wurde der Nickelschlamm durch Filtration über Kieselgur abgetrennt, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der gelbliche Rückstand in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, filtriert und mit H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 3.74 g (86 %) farbloses Öl

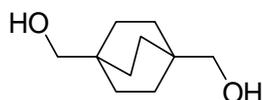
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.25 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.83 (s, 12 H, 6 × CH₂), 4.12 ppm (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 4 H, 2 × CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.2, 27.8, 38.6, 60.3, 177.5 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 254.2 (40) [M⁺], 226.1 (15), 208.1 (17), 181.1 (44), 135.1 (30), 107.1 (36), 83.0 (100).

HRMS (C₁₄H₂₂O₄): Ber.: 254.1518 [M⁺]; Δ = - 0.0009
Gef.: 254.1509 [M⁺].

5.4.1.16 Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dimethanol^[49] (44)

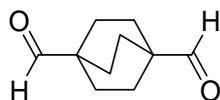


Lithiumaluminiumhydrid (1.5 g, 3.8 mmol) wurde in trockenem Diethylether (20 mL) vorgelegt. Innerhalb von 1.5 h ließ man eine Lösung von Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester (**43**) (3.6 g, 14 mmol) in Diethylether (30 mL) zutropfen. Die Reaktionslösung kochte man 5 h unter Rückfluss. Anschließend gab man tropfenweise H₂O (1.5 mL), eine wässrige NaOH-Lösung (15%, 0.5 mL) sowie abermals H₂O (2.5 mL) hinzu. Die entstandenen Salze wurden abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.39 g (58 %) farblose Kristalle

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.42 (s, 12 H, 6 × CH₂), 3.28 ppm (s, 4 H, 2 × CH₂OH).

5.4.1.17 Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd^[49] (**45**)



Unter Schutzgas wurde Oxalylchlorid (1.12 g, 8.35 mmol) vorgelegt und in CH₂Cl₂ (20 mL) gelöst. In einem Tropftrichter legte man DMSO (1.38 mL, 19.4 mmol) in CH₂Cl₂ (7.5 mL), in einem weiteren Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dimethanol (700 mg, 4.1 mmol) (**44**) in einer Mischung aus DMSO (0.63 mL) und CH₂Cl₂ (2.5 mL) vor. Zuerst tropfte man die DMSO/CH₂Cl₂ Mischung bei -55 °C zu, ließ 5 min rühren und tropfte anschließend Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dimethanol gelöst in DMSO/CH₂Cl₂ zu. Man ließ die Reaktionsmischung erneut 15 min bei -55 °C rühren. Anschließend erwärmte man die Lösung auf -10 °C, gab Et₃N (6.37 mL, 45.8 mmol) zu und ließ 1 h bei -10 °C rühren. Man versetzte die Reaktionslösung mit H₂O (40 mL), trennte die organische Phase ab und wusch diese mit wässriger Salzsäure (1%), einer wässrigen Na₂CO₃-Lösung (5%), H₂O sowie einer wässrigen gesättigten NaCl-Lösung. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die Substanz ist instabil und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 629 mg (92 %) farblose Kristalle

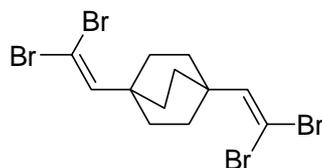
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.70$ (s, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 9.46 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{C(O)H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 24.8, 45.8, 205.0$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 166.1 (24) [M^+], 137.1 (81), 119.1 (23), 109.1 (29), 93.8, 79.1 (47), 67.1 (100).

HRMS ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$): Ber.: 166.0994 [M^+]; $\Delta = -0.0003$
 Gef.: 166.0991 [M^+].

5.4.1.18 1,4-Bis(2,2-dibromovinyl)bicyclo[2.2.2]octan^[50] (46)



Unter Schutzgas wurde CBr_4 (5.15 g, 15.5 mmol), PPh_3 (4.05 g, 15.5 mmol) und Zn-Pulver (1.01 g, 15.5 mmol) vorgelegt und in CH_2Cl_2 (45 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung ließ man 24 h bei Raumtemperatur rühren. Zu dieser Lösung gab man Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd (629 mg, 3.79 mmol) (**45**) in CH_2Cl_2 (2 mL) und ließ 24 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend versetzte man die Lösung mit *n*-Hexan (40 mL) und filterte die Mischung über wenig Kieselgel. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Die Substanz ist instabil und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 1.18 g (66 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.82$ (s, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 6.41 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CHCBr}_2$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 29.7, 35.6, 85.7, 145.5$ ppm.

5.4.1.19 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan^[50] (47)



Unter Schutzgas wurde 1,4-Bis(2,2-dibromovinyl)bicyclo[2.2.2]octan (1.18 g, 2.49 mmol) (**46**) vorgelegt und in THF (27 mL) gelöst. Diese Lösung kühlte man auf -78 °C, versetzte mit *n*-Butyllithium (2.43 M in *n*-Hexan, 4.78 mL, 11.6 mmol) und rührte 1 h bei -78 °C. Anschließend ließ man die Reaktionslösung 1.5 h bei Raumtemperatur rühren. Nach beendeter Reaktion versetzte man die Lösung mit H_2O (50 mL) und *n*-Hexan (50 mL), trennte die organische Phase ab, wusch dreimal mit H_2O und trocknete über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde durch Sublimation *in vacuo* aufgereinigt.

Ausbeute: 235 mg (60 %) farblose Kristalle

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.78$ (s, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 2.08 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Alkin}}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 26.0, 31.6, 68.1, 91.0$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 158.2 (23) [M^+], 143.2 (55), 129.2 (100), 115.2 (42).

5.4.1.20 (4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)trimethylsilan (48)



Unter Schutzgas wurde 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan (200 mg, 1.26 mmol) (**47**) in THF (2 mL) gelöst und auf -60 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropfte man Ethylmagnesiumbromid

(1 M in THF, 1.26 mL, 1.26 mmol). Die Lösung ließ man auf 0 °C erwärmen und gab Chlortrimethylsilan (137 mg, 1.26 mmol) hinzu. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung 3 h bei 80 °C rühren. Die Mischung gab man auf eine wässrige NH₄Cl-Lösung, trennte die organische Phase ab, wusch mit H₂O, einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung und trocknete über MgSO₄. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (200 × 44 mm); Eluent: Dichlormethan/ *i*-Hexan 2:8

R_f-Wert (Dichlormethan/ *i*-Hexan 2:8) = 0.40

Ausbeute: 139 mg (48 %) farbloser Feststoff

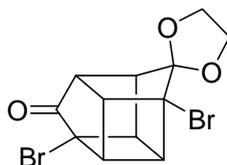
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.11 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.76 (s, 12 H, 6 × CH₂), 2.07 ppm (s, 1 H, CH_{Alkin}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.3, 26.1, 26.8, 26.9, 31.6, 83.7, 91.2, 113.7 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 230.1 (4) [*M*⁺], 215.1 (100) [*M*⁺-CH₃], 135.1 (3).

HRMS (C₁₅H₂₂²⁸Si): Ber.: 230.1491 [*M*⁺]; Δ = - 0.0012
Gef.: 230.1479 [*M*⁺].

5.4.1.21 5,9-Dibrompentacyclo[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]deca-6,10-dion-6-ethylenketal^[54] (56)



endo-2,4-Dibromdicyclopentadien-1,8-dion-8-ethylenketal (7.00 g, 19.5 mmol) (**55**) wurde in Benzol (180 mL) gelöst und 16 h mit einer Quecksilberdampflampe (*Hanovia* 450 W, Pyrexglasfilter, doppelwandiger Kühlmantel) unter N₂-Atmosphäre bestrahlt. Anschließend

wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und über eine kurze Aluminiumoxid-Säule filtriert. Das Filtrat wurde *in vacuo* eingengt und aus CCl₄/*i*-Hexan (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 5.52 g (79 %) farblose Kristalle

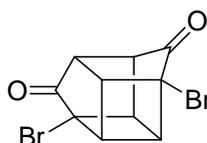
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.63-2.66 (m, 1 H, CH), 2.95-2.97 (m, 1 H, CH), 3.29-3.33 (m, 1 H, CH), 3.35-3.38 (m, 1 H, CH), 3.40-3.44 (m, 1 H, CH), 3.57-3.61 (m, 1 H, CH), 3.97-4.08 (m, 2 H, 2 × CH_{Ketal}), 4.20-4.28 ppm (m, 2 H, 2 × CH_{Ketal}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 41.3, 43.5, 44.2, 47.0, 47.1, 47.9, 54.4, 61.1, 66.0, 66.6, 121.1, 205.5 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 359.9 (1) [*M*⁺], 283.0 (17), 209.0 (12), 102.1 (25), 83.0 (100).

HRMS (C₁₂H₁₀⁷⁹Br₂O₃): Ber.: 359.8997 [*M*⁺]; Δ = + 0.0014
Gef.: 359.9011 [*M*⁺].

5.4.1.22 5,9-Dibrompentacyclo[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]deca-6,10-dion^[54] (57)



5,9-Dibrompentacyclo[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]deca-6,10-dion-6-ethylenketal (10.0 g, 27.6 mmol) (**56**) wurde in konz. Schwefelsäure (100 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung ließ man 2 Tage bei Raumtemperatur rühren. Nach beendeter Reaktion goss man auf Eis und extrahierte mit Diethylether (3 × 50 mL). Die Etherextrakte wurden verworfen und die wässrige Phase mit H₂O auf 500 mL verdünnt. Anschließend wurde die wässrige Phase 20 h mit Diethylether (400 mL) perforiert (Flüssig-Flüssig-Extraktion). Die Etherphase wurde über Na₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

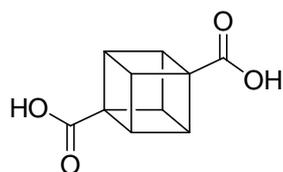
Ausbeute: 8.48 g (92 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.01\text{-}3.03$ (m, 2 H, 2 \times CH), 3.53-3.56 (m, 2 H, 2 \times CH), 3.64-3.67 ppm (m, 2 H, 2 \times CH).

MS (DEP/EI): m/z (%): 317.9 (8) [M^+], 239.1 (10), 211.1 (72), 183.1 (21), 102.1 (100).

HRMS (C_{10}H_6 $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br O}_2$): Ber.: 317.8709 [M^+]; $\Delta = + 0.0007$
 Gef.: 317.8716 [M^+].

5.4.1.23 Cuban-1,4-disäure^[55] (**58**)



*Darstellung aus 5,9-Dibrompentacyclo[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]deca-6,10-dion (**57**):*

5,9-Dibrompentacyclo[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]deca-6,10-dion (6.6 g, 21 mmol) (**57**) gab man zu einer wässrigen NaOH-Lösung (25 %, 80 mL) und ließ 3 h unter Rückfluss kochen. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und mit eiskalter konz. HCl sauer gestellt ($pH \sim 1\text{-}3$). Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 2.7 g (69 %) leicht bräunlicher Feststoff

*Darstellung aus Cuban-1,4-disäuremethylester (**59**):*

Cuban-1,4-disäuremethylester (1.0 g, 4.5 mmol) (**59**) gab man zu einer Lösung NaOH (0.74 g, 18 mmol) in Methanol (30 mL) und H_2O (2 mL). Die Reaktionsmischung ließ man 4.5 h unter Rückfluss rühren. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand in H_2O (50 mL) gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C

gekühlt und mit eiskalter konz. HCl sauer gestellt ($pH \sim 1-3$). Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 0.77 g (91 %) farbloser Feststoff

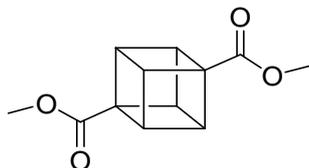
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °C): $\delta = 4.08$ (s, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{Cuban}}$), 12.32 ppm (bs, 2 H, $2 \times \text{COOH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 25 °C): $\delta = 46.4, 55.9, 172.8$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 192.0 (2) [M^+], 166.0 (50), 129.1 (17), 119.1 (47), 103.1 (100), 77.0 (74).

HRMS ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$): Ber.: 192.0423 [M^+]; $\Delta = -0.0002$
 Gef.: 192.0421 [M^+].

5.4.1.24 Cuban-1,4-disäuremethylester^[55] (59)



Cuban-1,4-disäure (2.00 g, 10.4 mmol) (**58**) und Dowex[®] 50W-X8 (H) (300 mg) wurden in Methanol (50 mL) 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Harz durch Filtration entfernt und die Lösung zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde *in vacuo* sublimiert und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.85 g (81 %) farblose Kristalle

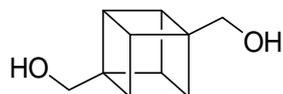
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.71$ (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 4.23 ppm (s, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{Cuban}}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 47.1, 51.6, 55.8, 172.0$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 220.1 (1) [M^+], 161.1 (19), 133.1 (100), 129.0 (31), 118.0 (21), 115.0 (19), 105.0 (33), 102.1 (59).

HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$): Ber.: 220.0736 [M^+]; $\Delta = -0.0020$
 Gef.: 220.0716 [M^+].

5.4.1.25 Cuban-1,4-dimethanol^[59] (**60**)

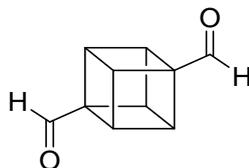


Cuban-1,4-disäuremethylester (1.2 g, 5.5 mmol) (**59**) wurde in THF (70 mL) gelöst und portionsweise mit LiAlH_4 (0.60 g, 16 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 min unter Rückfluss gekocht und weitere 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung mit Ethylacetat (20 mL) versetzt und anschließend eine wässrige gesättigte Na_2SO_4 -Lösung hinzugegeben bis eine dicke Paste entstand. Die Mischung wurde abfiltriert und der Filterkuchen mit Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 0.74 g (82 %) farblose Nadeln

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.26$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_2\text{OH}$), 3.79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{OH}$), 3.80 ppm (s, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{Cuban}}$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 43.6, 59.3, 63.7$ ppm.

5.4.1.26 Cuban-1,4-dicarbaldehyd^[59] (**61**)

Unter Schutzgas wurde Oxalylchlorid (0.58 mL, 6.6 mmol) vorgelegt und in CH₂Cl₂ (7 mL) gelöst. Zu dieser Lösung tropfte man bei -78 °C eine Lösung aus DMSO (2.0 mL, 28 mmol) und CH₂Cl₂ (2 mL). Anschließend tropfte man eine Lösung aus Cuban-1,4-dimethanol (0.50 g, 3.0 mmol) (**60**) in DMSO (1 mL) und THF (6 mL) hinzu. Die Reaktionsmischung erwärmte man auf -15 °C und ließ 1.5 h rühren. Anschließend kühlte man wieder auf -78 °C, tropfte Triethylamin (2.8 mL, 20 mmol) hinzu, erwärmte auf Raumtemperatur und ließ 10 min rühren. Nach beendeter Reaktion gab man H₂O (10 mL) hinzu, wusch mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung (50 mL), H₂O (50 mL) und einer gesättigten NaCl-Lösung (50 mL). Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die Substanz ist instabil und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 357 mg (74 %) farblose Kristalle

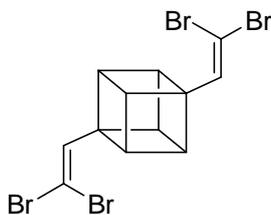
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 4.39 (s, 6 H, 6 × CH_{Cuban}), 9.75 ppm (s, 2 H, 2 × C(O)H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 45.9, 62.7, 197.2 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 160.1 (23) [*M*⁺], 132.1 (15), 103.1 (100), 77.0 (70).

HRMS (C₁₀H₈O₂): Ber.: 160.0524 [*M*⁺]; Δ = - 0.0007
Gef.: 160.0517 [*M*⁺].

5.4.1.27 1,4-Bis(2,2-dibromovinyl)cuban^[59] (**62**)



Unter Schutzgas wurde CBr_4 (4.0 g, 12 mmol), PPh_3 (3.1 g, 12 mmol) und Zn-Pulver (0.78 g, 12 mmol) vorgelegt und in CH_2Cl_2 (35 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung ließ man 24 h bei Raumtemperatur rühren. Zu dieser Lösung gab man Cuban-1,4-dicarbaldehyd (0.36 g, 2.2 mmol) (**61**) in CH_2Cl_2 (5 mL) und ließ 24 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend versetzte man die Lösung mit *n*-Hexan (40 mL) und filterte die Mischung über wenig Kieselgel. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Die Substanz ist instabil und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

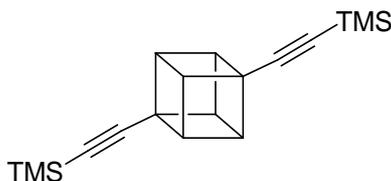
Ausbeute: 608 mg (58 %) leicht gelbliche Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 4.14$ (s, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{Cuban}}$), 6.77 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CHCBr}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 48.3, 57.7, 89.1, 138.6$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 467.7 (1) [M^+], 552.6 (3), 355.1 (5), 261.9 (40), 183.0 (25), 152.0 (100), 139.0 (53).

HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_8^{79}\text{Br}_4$): Ber.: 467.7359 [M^+]; $\Delta = -0.0024$
 Gef.: 467.7335 [M^+].

5.4.1.28 1,4-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]cuban^[59] (63)


Unter Schutzgas gab man zu einer Lösung 1,4-Bis(2,2-dibromovinyl)cuban (608 mg, 1.29 mmol) (**62**) in THF (15 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfte man langsam *n*-Butyllithium (2.37 mL, 2.40 M in Hexan, 5.68 mmol). Die Reaktionsmischung ließ man 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ rühren. Anschließend gab man Chlortrimethylsilan (418 mg, 3.87 mmol) hinzu und erwärmte auf Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O sowie einer gesättigten NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (300 × 44 mm); Eluent: CH_2Cl_2 / Pentan 3:7

R_f -Wert (CH_2Cl_2 / Pentan 3:7) = 0.90

Ausbeute: 240 mg (63 %) farblose Kristalle

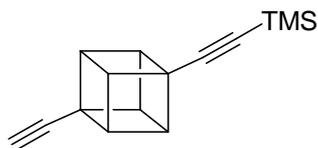
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0.16$ (s, 18 H, $2 \times \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 4.02 ppm (s, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{Cuban}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0.1, 46.5, 49.1, 93.8, 105.4$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 296.1 (1) [M^+], 281.1 (12) [$M^+ - \text{CH}_3$], 159.1 (100), 73.0 (36).

HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}^{28}\text{Si}_2$): Ber.: 296.1417 [M^+]; $\Delta = -0.0004$
 Gef.: 296.1413 [M^+].

5.4.1.29 (4-Ethynylcuban-1-ylethynyl)trimethylsilan^[59] (64)



Zu einer Lösung 1,4-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]cuban (**63**) (204 mg, 0.69 mmol) in THF (4 mL) bei 5-10 °C tropfte man innerhalb von 20 min MeLi · LiBr (0.53 mL, 1.4 M in Diethylether, 0.74 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung ließ man weitere 5 Minuten rühren und goss anschließend auf eiskalte wässrige Salzsäure (50 mL, 2 M). Die wässrige Phase wurde abgetrennt und 2-mal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen sowie über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

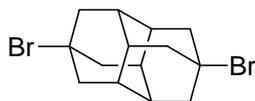
Ausbeute: 46 mg (30 %) farbloses Pulver

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.16 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 2.79 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 4.03 ppm (s, 6 H, 6 × CH_{Cuban}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 224.1 (23) [*M*⁺], 209.1 (18), 183.1 (38), 165.1 (60), 159.1 (100), 102.1 (25).

HRMS (C₁₅H₁₆²⁸Si): Ber.: 224.0966 [*M*⁺]; Δ = - 0.0005
Gef.: 224.0961 [*M*⁺].

5.4.1.30 4,9-Dibromdiamantan^[69] (68)



Unter Schutzgas legte man AlBr₃ (1.3 g, 4.8 mmol) in *c*-Hexan (17 mL) vor und ließ 15 min bei Raumtemperatur rühren. Anschließend kühlte man auf 10 °C und gab Diamantan (4.0 g, 21 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung kühlte man anschließend auf 3 °C und gab Brom

(2.0 g, 12 mmol) innerhalb von 5 min hinzu. Anschließend kühlte man auf -5 °C und gab Brom (18 g, 0.11 mol) innerhalb von 2 h hinzu. Dann ließ man die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur rühren, versetzte mit einer wässrigen NaHCO₃-Lösung (20 mL), Toluol (60 mL) sowie NaOH-Plätzchen (6g) und erhitze auf 70 °C. Man ließ die Mischung abkühlen und trennte die organische Phase ab, wusch 2-mal mit H₂O und trocknete über MgSO₄. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand in Aceton (20 mL) 1 h bei 10 °C gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 4.6 g (62 %) farbloses Pulver

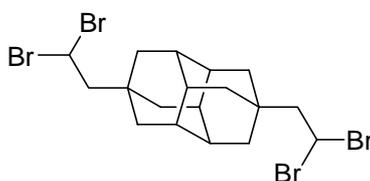
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.97 (s, 6 H, 6 × CH), 2.32 ppm (s, 12 H, 6 × CH₂).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 345.0 (1) [*M*⁺], 265.1 (100) [*M*⁺-Br], 185.1 (22), 129.1 (8).

HRMS (C₁₄H₁₇⁷⁹Br₂): Ber.: 342.9691 [*M*⁺-H]; Δ = - 0.0006
Gef.: 342.9685 [*M*⁺-H].

C₁₄H₁₈Br₂ (344.0): Ber. C 48.58, H 5.24, Br 46.17;
Gef. C 48.65, H 5.26, Br 46.08.

5.4.1.31 4,9-Bis(2,2-dibromethyl)diamantan (69)



Unter Schutzgas wurde 4,9-Dibromdiamantan (2.00 g, 5.81 mmol) (**68**) vorgelegt und in Vinylbromid (25 mL) bei -50 °C gelöst. Dazu gab man portionsweise AlBr₃ (600 mg) und ließ die Reaktionsmischung dann 1 h bei -50 °C rühren. Anschließend gab man CH₂Cl₂ (50 mL) hinzu und goss auf wässrige Salzsäure (2%, 200 mL). Die wässrige Phase wurde dreimal mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wässriger Salzsäure (2%), H₂O und einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung gewaschen sowie über Na₂SO₄

getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Die Substanz ist instabil und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

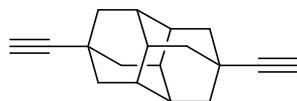
Ausbeute: 2.94 g (91 %) weißgrauer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.61$ (s, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 1.75 (s, 6 H, $6 \times \text{CH}$), 2.56 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 5.83 ppm (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, $2 \times \text{CHBr}_2$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 558.9 (9) [$^{81}\text{M}^+$], 478.9 (17) [M^+-Br], 370.9 (100) [M^+-2Br].

HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{25}^{79}\text{Br}_4$): Ber.: 556.8690 [M^++H]; $\Delta = -0.0032$
 Gef.: 556.8558 [M^++H].

5.4.1.32 4,9-Diethinyldiamantan (70)



4,9-Bis(2,2-dibromethyl)diamantan (1.10 g, 1.98 mmol) (**69**) wurde in Diethylenglycol (15 mL) gelöst und mit KOH-Pulver (85 %, 10.0 g) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h auf 200 °C erhitzt. Anschließend wurde der in den Kühler sublimierte Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Reaktionslösung dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man dreimal mit H_2O und trocknete über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (200 × 44 mm); Eluent: Dichlormethan/ *i*-Hexan 2:8

R_f -Wert (Dichlormethan/ *i*-Hexan 2:8) = 0.40

Ausbeute: 203 mg (43 %) farblose Kristalle

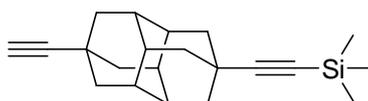
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.78$ (s, 6 H, 6 \times CH), 1.87 (s, 12 H, 6 \times CH_2), 2.10 ppm (s, 2 H, 2 \times CH_{Alkin}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 27.4, 36.0, 42.9, 67.1, 92.2$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 236.2 (100) [M^+], 179.0 (8), 165.0 (7), 115.0 (5).

HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}$): Ber.: 236.1565 [M^+]; $\Delta = + 0.0013$
 Gef.: 236.1578 [M^+].

5.4.1.33 (4-Ethinyldiamantan-9-ylethynyl)trimethylsilan (71)



Unter Schutzgas wurde 4,9-Diethinyldiamantan (236 mg, 1.00 mmol) (**70**) in THF (2 mL) gelöst und auf -60 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropfte man Ethylmagnesiumbromid (1 M in THF, 1.00 mL, 1.00 mmol). Die Lösung ließ man auf 0 °C erwärmen und gab Chlortrimethylsilan (109 mg, 1.00 mmol) hinzu. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung 3 h bei 80 °C rühren. Die Mischung gab man auf eine wässrige NH_4Cl -Lösung, trennte die organische Phase ab, wusch mit H_2O , einer gesättigten wässrigen NaCl -Lösung und trocknete über MgSO_4 . Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (200 \times 44 mm); Eluent: Dichlormethan/ *i*-Hexan 2:8

R_f -Wert (Dichlormethan/ *i*-Hexan 2:8) = 0.35

Ausbeute: 84 mg (27 %) als farbloses Pulver

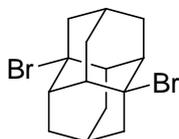
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.13$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.76 (s, 6 H, 6 \times CH), 1.85-1.88 (m, 12 H, 6 \times CH_2), 2.09 ppm (s, 1 H, CH_{Alkin}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.4, 27.4, 28.2, 36.1, 43.0, 67.1, 82.5, 92.3, 114.9$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 308.4 (10) [M^+], 294.3 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$].

HRMS ($\text{C}_{21}\text{H}_{28}^{28}\text{Si}$): Ber.: 308.1960 [M^+]; $\Delta = + 0.0010$
 Gef.: 308.1970 [M^+].

5.4.1.34 1,6-Dibromdiamantan^[71] (75)



Brom (50 g, 0.63 mol, 16 mL) wurde in einen stickstoffgespültem Dreihalsrundkolben vorgelegt und unter Eiskühlung Diamantan (5.0 g, 26 mmol) in kleinen Portionen innerhalb einer Stunde zugegeben. Entstehender Bromwasserstoff wurde über den Stickstoffstrom in Wasser geleitet. Die Suspension wurde anschließend 1 h unter Kühlung weiter gerührt. Nun wurde 6 h auf 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde überschüssiges Brom bei ca. 75 °C abdestilliert. Es wurden jeweils H_2O (50 mL) und CHCl_3 (50 mL) zugegeben und so lange unter Rühren festes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ gelöst, bis die letzten Bromreste vernichtet waren (weiß-hellgelbe Suspension). Die organische Phase wurde mit H_2O (50 mL), gesättigter NaHCO_3 -Lösung (50 mL), sowie gesättigter NaCl -Lösung (50 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt wurde, wurde der weiße Feststoff in *n*-Hexan (20 mL) aufgeschlämmt und über eine Fritte abfiltriert. Der Rückstand wurde aus 1,4-Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 5.7 g (64 %) farblose Kristalle

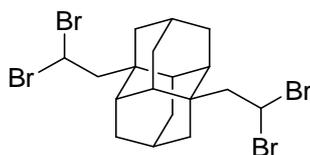
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.68$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 13$ Hz, 4 H), 1.93-1.96 (m, 2 H), 2.35 (s, 4 H), 2.45-2.52 ppm (m, 8 H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 30.4, 34.1, 48.9, 52.1, 74.8$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 345.1 (0.1) [$M^+ + H$], 265.2 (100) [$M^+ - Br$], 185.2 (52), 143.2 (8), 129.1 (16), 93.1 (13), 91.1 (36), 77.1 (12).

HRMS ($C_{14}H_{22}^{79}Br_2$): Ber.: 343.9775 [M^+]; $\Delta = -0.0001$
 Gef.: 343.9774 [M^+].

5.4.1.35 1,6-Bis(2,2-dibromomethyl)diamantan (76)



In einem ausgeheiztem Zweihalsrundkolben wurde 1,6-Dibromdiamantan (**75**) (2.0 g, 5.8 mmol) vorgelegt und in Vinylbromid (25 mL) bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Anschließend gab man portionsweise $AlBr_3$ (600 mg, 2.25 mmol) hinzu und es wurde 1 h bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Substanz wurde in Chloroform (50 mL) aufgenommen und auf wässrige Salzsäure (200 mL, 2 M) gegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit $CHCl_3$ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit wässriger Salzsäure (2 M) H_2O und einer gesättigten wässrigen $NaCl$ -Lösung gewaschen sowie über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Die Substanz ist instabil und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 3.2 g (100 %) weißgrauer Feststoff

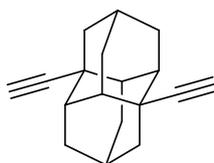
1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.46$ (d, $^3J(H,H) = 13.5$ Hz, 4 H, $4 \times CH_{\text{Diamantan}}$), 1.63 (d, $^3J(H,H) = 3.3$ Hz, 4 H, $4 \times CH_{\text{Diamantan}}$), 1.81 (s, 4 H, $4 \times CH_{\text{Diamantan}}$), 1.98 (t, $^3J(H,H) = 3.3$ Hz, 2 H, $2 \times CH_{\text{Diamantan}}$), 2.14 (d, $^3J(H,H) = 13.5$ Hz, 4 H, $4 \times CH_{\text{Diamantan}}$), 2.86 (d, $^3J(H,H) = 6.1$ Hz, 4 H, $4 \times CH_2$), 5.87 ppm (t, $^3J(H,H) = 6.1$ Hz, 2 H, $2 \times CHBr_2$).

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 22.1, 26.7, 32.2, 38.9, 40.9, 41.4, 53.2$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 558.9 (70) [$^{81}M^+ + H$], 481.0 (93), 479.0 (100), 451.0 (40).

HRMS (C₁₈H₂₄⁷⁹Br₄): Ber.: 555.861 [M⁺]; Δ = - 0.022
 Gef.: 555.839 [M⁺].

5.4.1.36 1,6-Diethinyldiamantan (77)



1,6-Bis(2,2-dibromomethyl)diamantan (1.00 g, 1.79 mmol) (**76**) wurde in Diethylenglycol (15 mL) gelöst und mit KOH-Pulver (85 %, 10.0 g, 179 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h auf 200 °C erhitzt. Anschließend wurde der in den Kühler sublimierte Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und die Reaktionslösung dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man dreimal mit H₂O und trocknete über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Isohexan/Dichlormethan 8:2

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.66

Ausbeute: 250 mg (60 %) farblose Kristalle

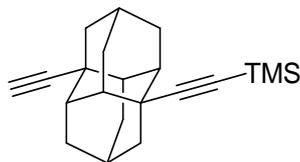
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.57 (d, ³J(H,H) = 13.7 Hz, 4 H, 4 × CH_{Diamantan}), 1.85-1.93 (m, 10 H, 10 × CH_{Diamantan}), 2.20 (s, 2 H, 2 × CH_{Alkin}), 2.31 ppm (d, ³J(H,H) = 12.9 Hz, 4 H, 4 × CH_{Diamantan}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 26.0, 34.0, 35.6, 40.4, 44.2, 69.6, 91.0 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 236.3 (60) [M⁺], 129.2 (62), 119.2 (100), 91.2 (80), 77.1 (48).

HRMS (C₁₈H₂₀): Ber.: 236.1565 [M⁺]; Δ = - 0.0010
 Gef.: 236.1555 [M⁺].

5.4.1.37 (1-Ethinyldiamantan-6-ylethynyl)trimethylsilan (78)



Unter Schutzgas wurde 1,6-Diethinyldiamantan (355 mg, 1.50 mmol) (**77**) in THF (3 mL) gelöst und auf -60 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropfte man Ethylmagnesiumbromid (1 M in THF, 1.50 mL, 1.50 mmol). Die Lösung ließ man auf 0 °C erwärmen und gab Chlortrimethylsilan (164 mg, 1.50 mmol) hinzu. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung 3 h bei 80 °C rühren. Die Mischung gab man auf eine wässrige NH₄Cl-Lösung, trennte die organische Phase ab, wusch mit H₂O, einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung und trocknete über MgSO₄. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 160 mg (35 %) als farbloses Pulver

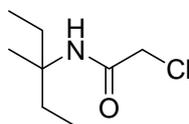
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.13 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.51-1.55 (m, 4 H, 4 × CH_{Diamantan}), 1.85-1.93 (m, 10 H, 10 × CH_{Diamantan}), 2.17 (s, 1H, CH_{Alkin}), 2.27 ppm (d, ³J(H,H) = 13.2 Hz, 4 H, 4 × CH_{Diamantan}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.3, 26.0, 30.3, 33.9, 35.6, 36.4, 40.4, 43.9, 44.2, 69.6, 91.0 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 308.2 (8) [*M*⁺], 293.2 (60), 281.1 (2), 264.2 (10), 249.2 (2).

HRMS (C₂₁H₂₈Si): Ber.: 308.1960 [*M*⁺]; Δ = + 0.0012
Gef.: 308.1972 [*M*⁺].

5.4.1.38 2-Chlor-N-(1-ethyl-1-methylpropyl)acetamid^[76] (84)



3-Methyl-3-pentanol (3.00 g, 29.4 mmol) und Chloracetonitril (4.41 g, 58.8 mmol) wurden mit Eisessig (4.71 mL) versetzt und auf 0-3 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gab man tropfenweise konz. H₂SO₄ (4.71 mL). Anschließend erwärmte man auf Raumtemperatur und ließ 5 h rühren. Nach beendeter Reaktion wurde auf Eiswasser (100 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) sowie dreimal mit H₂O (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 4.30 g (83 %) farbloser Feststoff

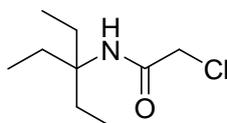
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.84 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.27 (s, 3 H, CH₃), 1.59-1.87 (m, 4 H, 2 × CH₂), 3.95 (s, 2 H, CH₂Cl), 6.16 ppm (bs, 1 H, NH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 7.9, 23.0, 30.3, 42.9, 57.3, 164.7 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 177.1 (0.3) [*M*⁺], 162.1 (24), 150.0 (100), 84.1 (90).

HRMS (C₈H₁₆³⁵ClNO): Ber.: 177.0915 [*M*⁺]; Δ = - 0.0016
Gef.: 177.0899 [*M*⁺].

5.4.1.39 2-Chlor-*N*-(1,1-diethylpropyl)acetamid^[76] (85)



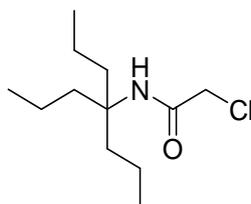
3-Ethyl-3-pentanol (3.00 g, 25.8 mmol) und Chloracetonitril (3.87 g, 51.6 mmol) wurden mit Eisessig (4.13 mL) versetzt und auf 0-3 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gab man tropfenweise konz. H₂SO₄ (4.13 mL). Anschließend erwärmte man auf Raumtemperatur und ließ 5 h rühren. Nach beendeter Reaktion wurde auf Eiswasser (100 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) sowie dreimal mit H₂O (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 4.37 g (89 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.80$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.71 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 3.95 (s, 2 H, CH_2Cl), 5.99 ppm (bs, 1 H, NH).

MS (DEP/EI): m/z (%): 162.2 (100) [M^+ - Et], 86.1 (72).

5.4.1.40 2-Chlor-*N*-(1,1-dipropylbutyl)acetamid^[76] (86)



4-Propyl-4-heptanol (4.08 g, 25.8 mmol) und Chloracetonitril (3.87 g, 51.6 mmol) wurden mit Eisessig (4.13 mL) versetzt und auf 0-3 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gab man tropfenweise konz. H_2SO_4 (4.13 mL). Anschließend erwärmte man auf Raumtemperatur und ließ 5 h rühren. Nach beendeter Reaktion wurde auf Eiswasser (100 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (20 mL) sowie dreimal mit H_2O (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 5.89 g (98 %) farbloser Feststoff

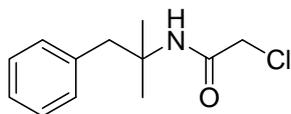
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.91$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.15-1.30 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.61-1.69 (m, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 3.94 (s, 2 H, CH_2Cl), 6.04 ppm (bs, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.4, 16.4, 37.5, 42.9, 59.6, 164.4$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 234.2 (0.2) [$M^++\text{H}$], 190.1 (100), 114.1 (95).

HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}^{35}\text{ClNO}$): Ber.: 234.1619 [$M^++\text{H}$]; $\Delta = -0.0020$
 Gef.: 234.1599 [$M^++\text{H}$].

5.4.1.41 2-Chlor-N-(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)acetamid^[76] (87)



2-Methyl-1-phenyl-2-propanol (4.50 g, 30.0 mmol) und Chloracetonitril (13.5 g, 180 mmol) wurden mit Eisessig (14.4 mL) versetzt und auf 0-3 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gab man tropfenweise konz. H₂SO₄ (14.4 mL). Anschließend erwärmte man auf Raumtemperatur und ließ 5 h rühren. Nach beendeter Reaktion wurde auf Eiswasser (100 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) sowie dreimal mit H₂O (20 mL) gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (500 × 44 mm); Eluent: *iso*-Hexan/Ethylacetat 9:1

R_f-Wert (*iso*-Hexan/Ethylacetat 9:1) = 0.35

Ausbeute: 5.44 g (81 %) farbloser Feststoff

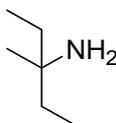
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.38 (s, 6 H, 2 × CH₃), 3.03 (s, 2 H, CH₂), 3.94 (s, 2 H, CH₂Cl), 6.21 (bs, 1 H, NH), 7.11-7.32 ppm (m, 5 H, 5 × CH_{aryl}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 225.1 (2) [*M*⁺], 136.0 (24), 134.0 (100), 91.1 (14.).

HRMS (C₁₂H₁₆³⁵ClNO): Ber.: 225.0915 [*M*⁺]; Δ = + 0.0002

Gef.: 225.0917 [*M*⁺].

5.4.1.42 1-Ethyl-1-methylpropylamin^[76] (88)



2-Chlor-*N*-(1-ethyl-1-methylpropyl)acetamid (3.54 g, 20.0 mmol) (**84**) und Thioharnstoff (1.84 g, 24.0 mmol) wurden in einer Mischung aus Ethanol (40 mL) und Eisessig (8 mL) gelöst und 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde auf H₂O (200 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit wässriger NaOH-Lösung (20%) alkalisch gestellt und dreimal mit *n*-Pentan (120 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über NaOH getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.05 g (52 %) farblose Flüssigkeit

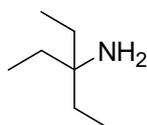
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.85 (t, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.99 (s, 3 H, CH₃), 1.06 (bs, 2 H, NH₂), 1.35 ppm (q, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 4 H, 2 × CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.2, 27.0, 34.5, 51.4 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 100.2 (0.1) [*M*⁺], 86.2 (5).

HRMS (C₆H₁₄N): Ber.: 100.1122 [*M*⁺]; Δ = + 0.0016
Gef.: 100.1138 [*M*⁺].

5.4.1.43 1,1-Diethylpropylamin^[76] (**89**)



2-Chlor-*N*-(1,1-diethylpropyl)acetamid (3.82 g, 20.0 mmol) (**85**) und Thioharnstoff (1.84 g, 24.0 mmol) wurden in einer Mischung aus Ethanol (40 mL) und Eisessig (8 mL) gelöst und 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde auf H₂O (200 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit wässriger NaOH-Lösung (20%) alkalisch gestellt und dreimal mit *n*-Hexan (120 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über NaOH getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 1.37 g (60 %) farblose Flüssigkeit

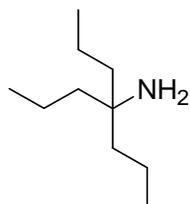
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.33 ppm (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.7, 31.3, 53.2$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 114.2 (20) [M^+], 101.1 (32), 100.2 (35), 98.2 (100).

HRMS ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}$): Ber.: 117.1278 [M^+]; $\Delta = -0.0003$
Gef.: 114.1275 [M^+].

5.4.1.44 1,1-Dipropylbutylamin^[76] (90)



2-Chlor-*N*-(1,1-dipropylbutyl)acetamid (5.89 g, 25.3 mmol) (**86**) und Thioharnstoff (2.33 g, 30.4 mmol) wurden in einer Mischung aus Ethanol (50 mL) und Eisessig (10 mL) gelöst und 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde auf H_2O (200 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit wässriger NaOH-Lösung (20%) alkalisch gestellt und dreimal mit *n*-Pentan (120 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über NaOH getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

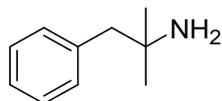
Ausbeute: 3.33 g (84 %) farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.87\text{-}0.92$ (m, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.05-1.30 ppm (m, 14 H, $6 \times \text{CH}_2$, NH_2).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.8, 16.7, 42.8, 53.3$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 157.2 (2) [M^+], 128.2 (2), 114.1 (100).

5.4.1.45 Phentermin^[76] (91)



Chlor-*N*-(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)acetamid (4.50 g, 20.0 mmol) (**87**) und Thioharnstoff (1.84 g, 24.0 mmol) wurden in einer Mischung aus Ethanol (40 mL) und Eisessig (8 mL) gelöst und 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde auf H_2O (200 mL) gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit wässriger NaOH-Lösung (20%) alkalisch gestellt und dreimal mit *n*-Hexan (120 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über NaOH getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

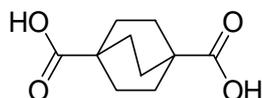
Ausbeute: 2.51 g (84 %) farblose Flüssigkeit

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.11$ (s, 6 H, 2 \times CH_3), 1.26 (bs, 2 H, NH_2), 2.65 (s, 2 H, CH_2), 7.16-7.33 ppm (m, 5 H, 5 \times CH_{aryl}).

MS (DEP/EI): m/z (%): 120.1 (1) [$M^+ + \text{H}$], 134.1 (26), 117.1 (6), 91.1 (30), 58.1 (100).

HRMS ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$): Ber.: 150.1278 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = -0.0014$
 Gef.: 150.1264 [$M^+ + \text{H}$].

5.4.1.46 Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure^[79] (112)



Zu einer Lösung Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäurediethylester (**43**) (3.0 g, 12 mmol) in EtOH (60 mL, 96 %) gab man KOH-Pulver (85 %, 2.6 g, 47 mmol) und rührte 16 h unter Rückfluss. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gebracht und mit konz. Salzsäure sauer gestellt ($pH \sim 1-3$). Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig H₂O gewaschen und *in vacuo* getrocknet. Der Rückstand wurde mit Acetonitril aufgeschwemmt, filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 2.3 g (98 %) farbloses Pulver

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO, 25 °C): $\delta = 1.65$ (s, 12 H, 6 × CH₂), 12.02 ppm (bs, 2 H, 2 × CO₂H).

¹³C-NMR (100 MHz, (CD₃)₂SO, 25 °C): $\delta = 27.9, 38.1, 178.9$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 198.1 (100) [M^+], 180.1 (48), 153.1 (70), 152.1 (32), 135.1 (62), 107.1 (84), 79.1 (50).

HRMS (C₁₀H₁₄O₄): Ber.: 198.0892 [M^+]; $\Delta = -0.0017$
 Gef.: 198.0875 [M^+].

5.4.1.47 1,4-Diaminobicyclo[2.2.2]octan-Dihydrochlorid^[79] (**113**)



2HCl

Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbonsäure (1.2 g, 6.1 mmol) (**112**) wurde unter Schutzgas in Toluol (30 mL) suspendiert und mit Triethylamin (2.4 mL, 17 mmol) sowie Diphenylphosphorylazid (4.0 g, 14.5 mmol) versetzt. Die nun klare Lösung wurde langsam auf 90 °C erwärmt (Gasentwicklung) und 3 h gerührt. Man ließ abkühlen und entfernte das Lösungsmittel *in vacuo*. Der Rückstand wurde unter Eiskühlung mit wässriger Salzsäure (6 M, 18 mL) versetzt. Die Lösung ließ man 3 h bei Raumtemperatur rühren

(Gasentwicklung). Nach beendeter Reaktion entfernte man den größten Teil an H₂O *in vacuo* und schwemmte den Rückstand mit Acetonitril auf. Die Lösung ließ man 1 h im Kühlschrank stehen und filtrierte ab. Der Filterkuchen wurde *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 1.1 g (85 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO, 25 °C): δ = 1.81 (s, 12 H, 6 × CH₂), 8.29 ppm (bs, 6 H, 2 × NH₃Cl).

¹³C-NMR (100 MHz, (CD₃)₂SO, 25 °C): δ = 29.0, 50.0 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 140.1 (79) [*M*⁺ - 2 × HCl], 123.1 (12), 111.0 (23), 95.0 (22), 82.9 (38), 71.1 (100).

5.4.1.48 1,4-Diaminobicyclo[2.2.2]octan^[79] (114)



Dowex[®] 550A (OH) (6.0 g) wurde in Methanol suspendiert, filtriert und an der Luft getrocknet. 1,4-Diaminobicyclo[2.2.2]octan-Dihydrochlorid (0.80 g, 3.8 mmol) (**113**) wurde mit dem Harz versetzt und 30 min in Methanol (16 mL) bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Harz mit Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde *in vacuo* vom Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde unter N₂-Atmosphäre gelagert.

Ausbeute: 0.52 g (98 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.59 ppm (12 H, 6 × CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 35.6, 46.6 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 140.1 (86) [*M*⁺], 111.1 (23), 94.1 (38), 71.1 (100).

HRMS (C₈H₁₆N₂): Ber.: 140.1313 [M⁺]; $\Delta = -0.0009$
 Gef.: 140.1304 [M⁺].

5.4.1.49 4,9-Diazidodiamantan^[71] (116)



Unter Schutzgas wurde 4,9-Dibromdiamantan (**68**) (3.0 g, 8.7 mmol) vorgelegt und in CH₂Cl₂ (38 mL) gelöst. Man versetzte die Lösung mit Trimethylsilylazid (6.3 g, 55 mmol), sowie wasserfreies SnCl₄ (4.0 g, 15 mmol) und ließ 14 h bei 40 °C rühren. Es wurde auf Eiswasser (75 mL) gegossen und 30 min gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und mit H₂O (30 mL), mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung (30 mL) sowie einer gesättigten NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

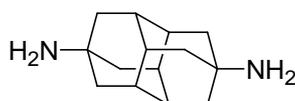
Ausbeute: 1.57 g (67 %) farblose Kristalle

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 1.85$ (s, 12 H, 6 × CH₂_{Diamantan}), 1.99 ppm (s, 6 H, 6 × CH_{Diamantan}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 37.6, 40.9, 57.3$ ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 242.3 (23) [M⁺-N₂], 228.3 (94), 200.3 (55), 144.2 (23), 120.1 (24), 106.1 (46), 85.0 (62) 83.0 (100).

5.4.1.50 4,9-Diaminodiamantan^[71] (117)



4,9-Diazidodiamantan (1.94 g, 7.18 mmol) (**116**) und Pd-C (5 %, 0.21 g) wurden in THF (16 mL) suspendiert und unter H₂-Atmosphäre (10 bar) 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzte die Lösung mit *i*-Hexan (16 mL) und filtrierte über Kieselgur. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 750 mg (48 %) farbloser Feststoff

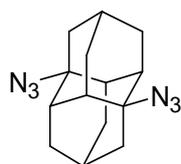
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.40 (brs, 4 H, 4 × NH₂), 1.62 (s, 12 H, 6 × CH₂), 1.83 ppm (s, 6 H, 6 × CH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 38.0, 45.8, 46.0 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 218.3 (100) [*M*⁺].

HRMS (C₁₄H₂₂N₂): Ber.: 218.1783 [*M*⁺]; Δ = - 0.0003
Gef.: 218.1780 [*M*⁺].

5.4.1.51 1,6-Diazidodiamantan^[71] (**118**)



Unter Schutzgas wurde 1,6-Dibromdiamantan (**75**) (3.0 g, 8.7 mmol) vorgelegt und in CH₂Cl₂ (38 mL) gelöst. Man versetzte die Lösung mit Trimethylsilylazid (6.3 g, 55 mmol), sowie wasserfreies SnCl₄ (4.0 g, 15 mmol) und ließ 12 h bei 40 °C rühren. Es wurde auf Eiswasser (75 mL) gegossen und 30 min gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und mit H₂O (30 mL), mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung (30 mL) sowie einer gesättigten NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 2.0 g (84 %) farblose Kristalle

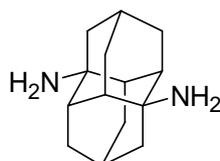
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.49$ (d, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{axial}}$), 1.84-1.88 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.93 (s, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{medial}}$), 2.08-2.17 ppm (m, 6 H, $4 \times \text{CH}_{\text{equatorial}}$, $2 \times \text{CH}_{\text{apical}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 28.1, 32.0, 41.5, 41.6, 62.5$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 270.2 (1) [M^+], 242.2 (15), 228.2 (56), 200.2 (52), 185.1 (37), 144.1 (25), 108.1 (25), 83.0 (100).

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_6$): Ber.: 270.1593 [M^+]; $\Delta = -0.0013$
 Gef.: 270.1580 [M^+].

5.4.1.52 1,6-Diaminodiamantan^[74] (119)



1,6-Diazidodiamantan (2.0 g, 7.3 mmol) (**118**) und Pd-C (5 %, 0.21 g) wurden in THF (16 mL) suspendiert und unter H_2 -Atmosphäre (10 bar) 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzte die Lösung mit *i*-Hexan (16 mL) und filtrierte über Kieselgur. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

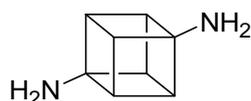
Ausbeute: 1.4 g (89 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0.63$ (bs, 4 H, $2 \times \text{NH}_2$), 1.22 (d, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{axial}}$), 1.29-1.33 (m, 8 H, $2 \times \text{CH}_2$, $4 \times \text{CH}_{\text{medial}}$), 1.75 (qi, $^3J(\text{H,H}) = 3.0$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{apical}}$), 2.07 ppm (d, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{equatorial}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 218.2 (33) [M^+], 201.2 (100), 186.1 (14), 108.1 (14), 94.1 (14), 71.1 (30).

HRMS (C₁₄H₂₂N₂): Ber.: 218.1783 [M⁺]; $\Delta = -0.0005$
 Gef.: 218.1778 [M⁺].

5.4.1.53 1,4-Diaminocuban-Dihydrochlorid^[82] (122)



2 HCl

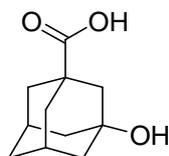
Cuban-1,4-disäure (0.70 g, 3.7 mmol) (**61**) wurde unter Schutzgas in Toluol (20 mL) suspendiert und mit Triethylamin (1.5 mL, 10 mmol) sowie Diphenylphosphorylazid (2.4 g, 8.8 mmol) versetzt. Die Suspension wurde langsam auf 90 °C erwärmt (Gasentwicklung) und 3 h gerührt. Man ließ abkühlen und entfernte das Lösungsmittel *in vacuo*. Der Rückstand wurde unter Eiskühlung mit wässriger Salzsäure (6 M, 11 mL) versetzt. Die Lösung ließ man 3 h bei Raumtemperatur rühren (Gasentwicklung). Nach beendeter Reaktion entfernte man den größten Teil an H₂O *in vacuo* und schwemmte den Rückstand mit Acetonitril auf. Die Lösung ließ man 1 h im Kühlschrank stehen und filtrierte ab. Der Filterkuchen wurde *in vacuo* getrocknet.

Ausbeute: 0.50 g (67 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, 25 °C): $\delta = 4.19$ ppm (s, 6 H, 6 × CH_{Cuban}).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD, 25 °C): $\delta = 46.0, 65.0$ ppm.

5.4.1.54 3-Hydroxyadamantan-1-carbonsäure^[87] (131)



1-Adamantancarbonsäure (15.0g, 83.3 mmol) gab man portionsweise zu eiskalter konz. Schwefelsäure (75 mL). Zu dieser Mischung tropfte man konz. Salpetersäure (15 mL) hinzu. Die Reaktionsmischung ließ man 10 h bei 0 °C rühren. Anschließend goss man auf Eis und extrahierte mit CH₂Cl₂ (2 × 250 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

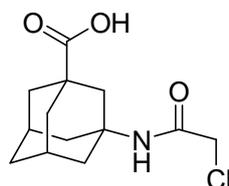
Ausbeute: 9.91 g (60 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.56-2.33 (m, 12 H, 6 × CH₂), 2.37-2.46 (m, 2 H, 2 × CH), 8.08 ppm (bs, 1 H, COOH).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 196.1 (100) [*M*⁺], 177.1 (80), 151.1 (80), 139.0 (51), 95.1 (58).

HRMS (C₁₁H₁₆O₃): Ber.: 196.1099 [*M*⁺]; Δ = - 0.0004
Gef.: 196.1095 [*M*⁺].

5.4.1.55 3-(2-Chloracetamido)adamantan-1-carbonsäure^[87] (**132**)



Zu konz. Schwefelsäure (42 mL) tropfte man Chloracetonitril (32 mL) bei 0 °C hinzu. Zu dieser Lösung gab man 3-Hydroxyadamantan-1-carbonsäure (9.91 g, 50.6 mmol) (**131**), ließ langsam vorsichtig auf Raumtemperatur erwärmen und rührte weitere 2 h. Anschließend goss man auf Eis und extrahierte mit CH₂Cl₂ (2 × 200 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

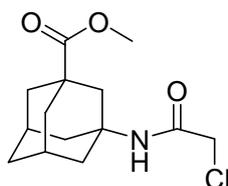
Ausbeute: 12.3 g (90 %) farbloses Pulver

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.63-2.30 (m, 14 H, 6 × CH₂, 2 × CH), 4.04 (s, 2 H, CH₂Cl), 6.30 (s, 1 H, NH), 8.30 ppm (bs, 1 H, COOH).

MS (DEP/EI): m/z (%): 271.1 (22) [M^+], 226.1 (9), 179.1 (100), 133.1 (11), 93.1 (10).

HRMS ($C_{13}H_{18}^{35}ClNO_3$): Ber.: 271.0975 [M^+]; $\Delta = -0.0014$
 Gef.: 271.0961 [M^+].

**5.4.1.56 3-(2-Chloracetamido)adamantan-1-carbonsäuremethylester^[87]
 (133)**



Zu einer Suspension von 3-(2-Chloracetamido)adamantan-1-carbonsäure (6.63 g, 24.4 mmol) (**132**) in Methanol (50 mL) bei 0 °C tropfte man langsam Thionylchlorid (9.4 mL). Die Reaktionsmischung ließ man 6 h unter Rückfluss rühren. Nach beendeter Reaktion entfernte man das Lösungsmittel *in vacuo*. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung sowie gesättigter $NaCl$ -Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (400 × 44 mm); Eluent: Isohexan/Ethylacetat 1:1

R_f -Wert (Isohexan/Ethylacetat 1:1) = 0.66

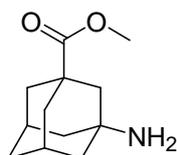
Ausbeute: 3.47 g (50 %) farbloser Feststoff

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1.54$ -2.16 (m, 12 H, 6 × CH_2), 2.18-2.23 (m, 2 H, 2 × CH), 3.64 (s, 3 H, CH_3), 3.91 (s, 2 H, CH_2Cl), 6.25 ppm (s, 1 H, NH).

MS (DEP/EI): m/z (%): 285.1 (50) [M^+], 250.1 (9), 226.1 (31), 193.1 (100), 170.0 (11), 133.1 (16).

HRMS (C₁₄H₂₀³⁵ClNO₃): Ber.: 285.1132 [M⁺]; Δ = - 0.0002
 Gef.: 285.1130 [M⁺].

5.4.1.57 3-Aminoadamantan-1-carbonsäuremethylester^[87] (134)



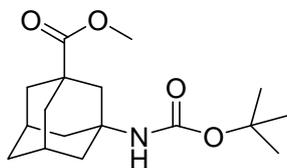
3-(2-Chloracetamido)adamantan-1-carbonsäuremethylester (3.47 g, 12.2 mmol) (**133**) und Thioharnstoff (1.11 g, 14.7 mmol) wurden in einer Mischung aus EtOH (35 mL) und Eisessig (7 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung ließ man 16 h unter Rückfluss rühren. Nach beendeter Reaktion verdünnte man mit H₂O (175 mL) und stellte mit wässriger KOH-Lösung (10%) auf *pH* 10 ein. Anschließend extrahierte man die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 × 200 mL) und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 2.19 g (86 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.60-2.19 (m, 14 H, 6 × CH₂, NH₂), 2.20-2.24 (m, 2 H, 2 × CH), 3.66 ppm (s, 3 H, CH₃).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 209.1 (84) [M⁺], 152.1 (100), 120.1 (13), 108.1 (23), 94.1 (90).

HRMS (C₁₂H₁₉NO₂): Ber.: 209.1416 [M⁺]; Δ = - 0.0002
 Gef.: 209.1414 [M⁺].

5.4.1.58 3-tert-Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäuremethylester^[87] (135)


Eine Lösung aus Di-*tert*-butyldicarbonat (2.51 g, 11.6 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL) tropfte man innerhalb von 10 min zu einer Lösung 3-Aminoadamantan-1-carbonsäuremethylester (2.19 g, 10.5 mmol) (**134**) und Triethylamin (1.17 g, 1.60 mL) in CH₂Cl₂ (30 mL) bei 0 °C. Die Reaktionsmischung ließ man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und 3 h rühren. Nach beendeter Reaktion verdünnte man mit CH₂Cl₂, wusch mit einer wässrigen KHSO₄-Lösung (10 %) sowie einer gesättigten NaCl-Lösung und trocknete über Na₂SO₄. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (400 × 44 mm); Eluent: Isohexan/Ethylacetat 4:1

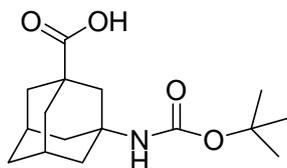
R_f-Wert (Isohexan/Ethylacetat 4:1) = 0.40

Ausbeute: 2.64 g (81 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.42 (s, 9 H, 3 × CH₃), 1.60-2.09 (m, 12 H, 6 × CH₂), 2.15-2.21 (m, 2 H, × CH), 3.65 (s, 3 H, CH₃), 4.41 ppm (bs, 1 H, NH).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 309.2 (4) [*M*⁺], 253.1 (100), 194.1 (23), 152.1 (24), 94.1 (13).

HRMS (C₁₇H₂₇NO₄): Ber.: 309.1940 [*M*⁺]; Δ = - 0.0001
Gef.: 309.1939 [*M*⁺].

5.4.1.59 3-*tert*-Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäure^[87] (136)

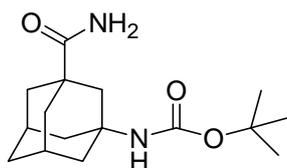
Eine Lösung aus 3-*tert*-Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäuremethylester (2.64 g, 8.53 mmol) (**135**) und KOH (3.00 g, 53.4 mmol) in MeOH (55 mL) wurde 15 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand in wenig H₂O gelöst. Der wässrige Rückstand wurde mit wässriger KHSO₄-Lösung (10%) auf *pH* 4 eingestellt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 2.31 g (92 %) farbloser Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.43 (s, 9 H, 3 × CH₃), 1.58-2.13 (m, 12 H, × CH₂), 2.15-2.22 (m, 2 H, 2 × CH), 4.47 ppm (bs, 1 H, NH).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 295.2 (4) [*M*⁺], 239.1 (100), 195.1 (12), 179.1 (20), 138.1 (23), 94.1 (16).

HRMS (C₁₆H₂₅NO₄): Ber.: 295.1784 [*M*⁺]; Δ = - 0.0006
Gef.: 295.1778 [*M*⁺].

5.4.1.60 3-*tert*-Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäureamid^[87] (137)

Unter Schutzgasatmosphäre gab man bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung 3-*tert*-Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäure (2.31 g, 7.82 mmol) (**136**) in THF (23 mL) sowie Triethylamin (1.03 g, 10.2 mmol) Ethylchlorformiat (1.02 g, 9.38 mmol). Die Reaktionsmischung ließ man $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitere 30 min rühren. Anschließend versetzte man die Lösung mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25%, 50 mL). Man ließ langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte 30 min. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand abfiltriert und mit kaltem H_2O gewaschen.

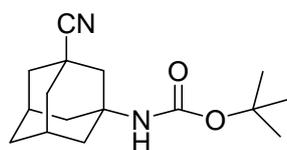
Ausbeute: 1.92 g (84 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.42$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.59-2.11 (m, 12 H, $6 \times \text{CH}_2$), 2.18-2.25 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}$), 4.44 (bs, 1 H, NH), 5.30 (bs, 1 H, CONH_2), 5.61 ppm (bs, 1 H, CONH_2).

MS (DEP/EI): m/z (%): 294.1 (1) [M^+], 238.1 (16), 220.1 (26), 194.1 (21), 175.6 (100), 149.9 (11), 93.0 (27).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$): Ber.: 294.1943 [M^+]; $\Delta = -0.0004$
 Gef.: 294.1939 [M^+].

5.4.1.61 3-*tert*-Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonitril^[87] (**138**)



Zu einer Lösung von 3-*tert*-Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonsäureamid (1.92 g, 6.53 mmol) (**137**) in Pyridin (25 mL) bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfte man langsam Phosphoroxychlorid (5.00 g, 32.6 mmol). Die Reaktionslösung ließ man 30 min rühren. Nach beendeter Reaktion wurde auf Eiswasser gegossen und mit EtOAc ($2 \times 200\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (200 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

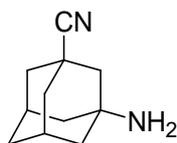
Ausbeute: 1.70 g (94 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.43$ (s, 9 H, 3 \times CH_3), 1.64-2.04 (m, 10 H, 5 \times CH_2), 2.18-2.22 (m, 2 H, 2 \times CH), 2.28 (bs, 2 H, CH_2), 4.41 ppm (bs, 1 H, NH).

MS (DEP/EI): m/z (%): 276.1 (1) [M^+], 220.1 (41), 160.1 (23), 145.0 (12), 119.1 (11).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$): Ber.: 276.1838 [M^+]; $\Delta = -0.0009$
 Gef.: 276.1829 [M^+].

5.4.1.62 3-Aminoadamantan-1-carbonitril^[87] (139)



Zu einer Lösung aus 3-*tert*-Butoxycarbonylaminoadamantan-1-carbonitril (1.70 g, 6.14 mmol) (**138**) in CH_2Cl_2 bei 10 °C tropfte man Trifluoressigsäure (8 mL) unter Schutzgasatmosphäre. Die Reaktionsmischung ließ man weitere 2 h bei 10 °C rühren. Nach beendeter Reaktion verdünnte man mit CH_2Cl_2 (250 mL), wusch mit gesättigter NaHCO_3 sowie gesättigter NaCl -Lösung und trocknete über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 427 mg (40 %) farbloser Feststoff

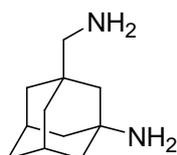
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.39$ -1.97 (m, 14 H, 6 \times CH_2 , NH_2), 2.15-2.20 ppm (m, 2 H, 2 \times CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 28.7, 32.0, 34.4, 38.8, 44.3, 46.9, 48.0, 124.3$ ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 176.1 (19) [M^+], 119.1 (100), 108.1 (14).

HRMS (C₁₁H₁₆N₂): Ber.: 176.1313 [M⁺]; Δ = - 0.0001
 Gef.: 176.1312 [M⁺].

5.4.1.63 3-Aminomethyladamantan-1-ylamin (140)



Unter Schutzgasatmosphäre wurde 3-Aminoadamantan-1-carbonitril (210 mg, 1.19 mmol) (**139**) in THF (15 mL) gelöst und mit LiAlH₄ (130 mg, 3.46 mmol) portionsweise versetzt. Die dabei entstandene Suspension wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion stellte man mit wässriger NaOH-Lösung (30%) basisch und verdünnte mit H₂O. Die wässrige Phase wurde mit THF extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

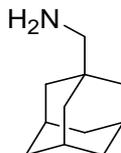
Ausbeute: 103 mg (48 %) leicht gelbliches Öl

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.12-1.60 (m, 16 H, 6 × CH₂, 2 × NH₂), 2.10-2.17 (m, 2 H, 2 × CH), 2.38 ppm (s, 2 H, CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 29.8, 35.9, 36.5, 38.9, 45.8, 48.0, 48.7, 54.2 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 180.2 (46) [M⁺], 150.1 (100), 123.0 (31), 106.0 (33). 91.0 (11).

HRMS (C₁₁H₂₀N₂): Ber.: 180.1626 [M⁺]; Δ = - 0.0005
 Gef.: 180.1621 [M⁺].

5.4.1.64 1-Adamantanmethylamin (142)

1-Adamantancarbonitril (500 mg, 3.10 mmol) wurde in THF (39 mL) gelöst und mit LiAlH₄ (338 mg, 9.00 mmol) versetzt. Die dabei entstandene Suspension wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde weitere 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde mit wässriger NaOH-Lösung (30 %) basisch gestellt und mit etwas H₂O verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 2-mal mit THF extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in DCM aufgenommen und mit wässriger gesättigter NaCl-Lösung gewaschen sowie über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 419 mg (82 %) leicht gelbliches Öl

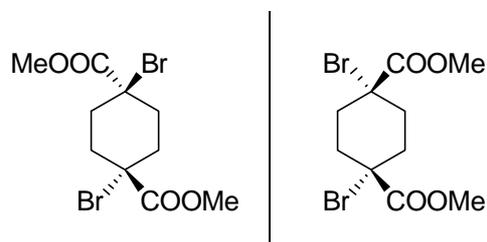
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.00 (s, 2 H, NH₂), 1.42 (m, 6 H, 3 × CH₂), 1.65 (m, 6 H, 3 × CH₂), 1.95 (s, 3 H, 3 × CH), 2.28 ppm (s, 2 H, CH₂N).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 28.4, 33.9, 37.2, 40.0, 55.0 ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 165.1 (22) [*M*⁺], 135.1 (100), 107.1 (10), 79.0 (21).

HRMS (C₁₁H₁₉N): Ber.: 165.1512 [*M*⁺]; Δ = ± 0.0000
Gef.: 165.1512 [*M*⁺].

5.4.1.65 *trans*-1,4-Dibromcyclohexan-*trans*-1,4-dicarbonsäuredimethylester (144a) und *cis*-1,4-Dibromcyclohexan-*cis*-1,4-dicarbonsäuredimethylester^[91] (144b)



Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure (50 g, 0.29 mol) und Thionylchlorid (130 mL) wurden 2 h unter Rückfluss erhitzt bis die Lösung klar wurde. Man ließ die Mischung abkühlen und tropfte anschließend Brom (99 g, 0.62 mol) innerhalb von 4 h hinzu. Nach beendeter Zugabe brachte man die Lösung 48 h zum refluxieren, wobei die letzten 24 h mit einer 100-W Wolframlampe bestrahlt wurden. Nach beendeter Reaktion wurde der Überschuss an Thionylchlorid und Brom destillativ entfernt. Anschließend gab langsam unter Eiskühlung Methanol (120 mL) hinzu, die dabei entstandene Suspension wurde darauf 3 h unter Rückfluss erhitzt und mit weiterem Methanol (60 mL) verdünnt. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der beiden Isomere wurden diese wie folgt getrennt:

Der Rückstand wurde abfiltriert und aus einer Mischung aus Methanol/Aceton 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute an *trans*-1,4-Dibromcyclohexan-*trans*-1,4-dicarbonsäuredimethylester:

42.8 g (41 %) blassgelbe Kristalle

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.35 (bs, 8 H, 4 × CH₂), 3.84 (s, 6 H, 2 × CH₃) ppm.

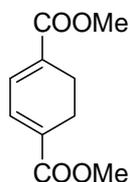
Das Filtrat wurde von Methanol befreit und der Rückstand *in vacuo* destilliert ($5.4 \cdot 10^{-1}$ bar, 145 °C).

Ausbeute an *cis*-1,4-Dibromcyclohexan-*cis*-1,4-dicarbonsäuredimethylester:

52.8 g (50 %) blassgelbes Wachs

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 2.37$ (bs, 8 H, $\times \text{CH}_2$), 3.80 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$) ppm.

5.4.1.66 Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dicarbonsäuredimethylester^[91] (**145**)

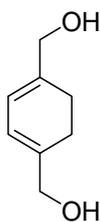


trans-1,4-Dibromcyclohexan-*trans*-1,4-dicarbonsäuredimethylester (26.7 g, 75 mmol) (**144a**) wurde in Pyridin (35 mL) 15 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion ließ man die Mischung abkühlen und verdünnte mit H_2O (240 mL). Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und *in vacuo* getrocknet. Anschließend wurde aus *iso*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 5.72 g (37 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 2.55$ (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 3.79 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 7.08 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Alken}}$) ppm.

5.4.1.67 Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dimethanol^[93] (**146**)



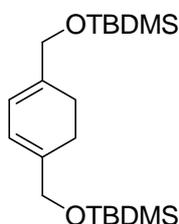
Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dicarbonsäuredimethylester (4.9 g, 25 mmol) (**145**) wurde unter Schutzgas in trockenem THF (55 mL) bei 0 °C gelöst. Zu dieser Lösung gab man DIBAL-H (0.10 L, 1.0 M in THF, 0.10 mol) und ließ 30 min bei 0 °C rühren. Nach beendeter Reaktion versetzte man die Lösung mit Methanol (8.1 mL), sowie $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (68 g) und ließ 1 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend filtrierte man über Kieselgur und wusch den

Filterkuchen mit reichlich Ethylacetat. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Die Verbindung ist instabil und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 2.32 g (66 %) als farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 2.22$ (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 4.13 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{OH}$), 5.90 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Alken}}$).

5.4.1.68 1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxymethyl)cyclohexa-1,3-dien^[51] (147)

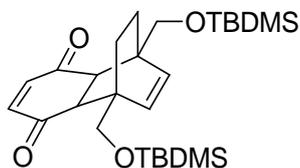


Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dimethanol (1.54 g, 11.0 mmol) (**146**), *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (5.00 g, 33.2 mmol) sowie Imidazol (4.47 g, 65.7 mmol) wurden in DMF (37 mL) gelöst und über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand über eine kurze Säule (Kieselgel, CH_2Cl_2) filtriert. Die Verbindung ist instabil und wurde sofort weiter umgesetzt.

Ausbeute: 3.61 g (89 %) als farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.07$ (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 0.91 (s, 18 H, $2 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.13 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{O}$), 4.12 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 5.86 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Alken}}$) ppm.

**5.4.1.69 1,8-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]-
dodeca-4,9-dien-3,6-dion^[51] (**148**)**



1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)cyclohexa-1,3-dien (3.43 g, 9.32 mmol) (**147**) und 1,4-Benzochinon (10.1 g, 9.35 mmol) wurden unter Schutzgas in trockenem Toluol (200 mL) gelöst und 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Überschuss an 1,4-Benzochinon durch Vakuumsublimation entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (400 x 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (CHCl₃) = 0.20

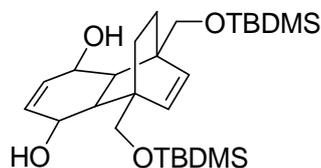
Ausbeute: 1.50 g (38 %) blassgelber Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.07 (s, 12 H, 4 × CH₃), 0.88 (s, 18 H, 2 × C(CH₃)₃), 1.32-1.36 (m, 2 H, 2 × CH), 1.56-1.59 (m, 2 H, 2 × CH), 2.92 (s, 2 H, 2 × CH); 3.73-3.81 (m, 4 H, 2 × CH₂O), 6.08 (s, 2 H, 2 × CH_{Alken}), 6.51 (s, 2 H, 2 × CH_{Alken}) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 476.3 (2) [M^+], 4.61.3 (3), 419.2 (100), 367.3 (18), 287.1 (10), 235.2 (25), 167.1 (11), 105.1 (11).

HRMS (C₂₆H₄₄O₄²⁸Si₂): Ber.: 476.2773 [M^+]; Δ = - 0.0002
Gef.: 476.2771 [M^+].

5.4.1.70 1,8-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]-dodeca-4,9-dien-3,6-diol^[51] (149**)**



1,8-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyltricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien-3,6-dion (1.49 g, 3.13 mmol) (**148**) wurde in einer Mischung aus Methanol (70 mL) und CH₂Cl₂ (70 mL) gelöst. Dazu gab man Cer(III)chlorid Heptahydrat (11.2 g, 30.1 mmol) und kühlte auf 0 °C. Diese Lösung versetzte man anschließend portionsweise mit NaBH₄ (720 mg, 19.0 mmol) und ließ 3 h bei Raumtemperatur rühren. Nach beendeter Reaktion goss man auf Eiswasser und extrahierte mit CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O sowie gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄. Das erhaltene Öl wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

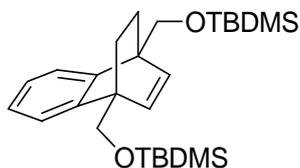
Ausbeute: 1.52 g (100 %) leicht dunkles Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.10 (s, 12 H, 4 × CH₃), 0.91 (s, 18 H, 2 × C(CH₃)₃), 1.10-1.14 (m, 2 H, 2 × CH), 1.51-1.55 (m, 2 H, 2 × CH), 2.00 (s, 2 H, 2 × CH), 3.92-3.70 (m, 4 H, 2 × CH₂O), 4.24 (bs, 2 H, 2 × CHOH), 6.13 (s, 2 H, 2 × CH_{Alken}), 6.42 (s, 2 H, 2 × CH_{Alken}) ppm.

MS (DEI): *m/z* (%): 480.5 (12) [*M*⁺], 405.4 (41), 367.4 (100), 289.3 (54), 237.3 (50), 181.2 (33).

HRMS (C₂₆H₄₈O₄²⁸Si₂): Ber.: 480.3092 [*M*⁺]; Δ = - 0.0002
Gef.: 480.3090 [*M*⁺].

5.4.1.71 1,8-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]-dodeca-2,4,6,9-tetraen^[51] (150)



1,8-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien-3,6-diol (1.52 g, 3.17 mmol) (**149**) wurde in Pyridin (9 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend versetzte man die Lösung tropfenweise mit Phosphoroxychlorid (2.43 g, 15.8 mmol). Die Reaktionslösung ließ man 3 d bei Raumtemperatur rühren. Darauf brachte man die Lösung noch 1 h zum refluxieren. Nach beendeter Reaktion goss man auf Eiswasser und extrahierte mit *iso*-Hexan. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit H₂O (100 mL), wässriger Salzsäure (100 mL, 15 %) sowie nochmals mit H₂O (100 mL) und trocknete über MgSO₄. Der Rückstand wurde über eine kurze Säule (Kieselgel, *iso*-Hexan) filtriert.

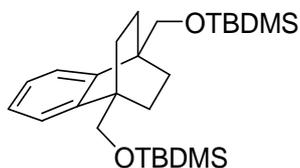
Ausbeute: 518 mg (37 %) als farbloses Öl

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.15 (s, 12 H, 4 × CH₃), 0.94 (s, 18 H, 2 × C(CH₃)₃), 1.35-1.40 (m, 2 H, 2 × CH), 1.59-1.64 (m, 2 H, 2 × CH), 4.23-4.32 (m, 4 H, 2 × CH₂O), 6.39 (s, 2 H, 2 × CH_{Alken}), 7.08-7.11 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.21-7.24 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}) ppm.

MS (DEI): *m/z* (%): 444.3 (5) [*M*⁺], 429.4 (13), 387.3 (100), 285.2 (21), 255.2 (30), 181.2 (80), 171.2 (73).

HRMS (C₂₆H₄₄O₂²⁸Si₂): Ber.: 444.2880 [*M*⁺]; Δ = - 0.0010
Gef.: 444.2870 [*M*⁺].

5.4.1.72 1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxymethyl)benzobicyclo[2.2.2]octan^[51] (151)



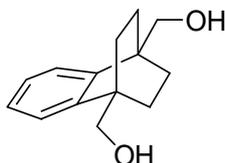
1,8-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-2,4,6,9-tetraen (518 mg, 1.17 mmol) (**150**) wurde in einer Mischung aus Methanol (19.5 mL) und Benzol (6.5 mL) gelöst und mit Pd-C (10 %, 100 mg) versetzt. Die Reaktionslösung ließ man 12 h bei Raumtemperatur und unter Wasserstoffatmosphäre (5 bar) rühren. Nach beendeter Reaktion entfernte man das Lösungsmittel *in vacuo*, nahm den Rückstand in CH₂Cl₂ auf und filtrierte über eine kurze Säule (Kieselgel, CH₂Cl₂).

Ausbeute: 489 mg (88 %) als farbloses Öl

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.10 (s, 12 H, 4 × CH₃), 0.91 (s, 18 H, 2 × C(CH₃)₃), 1.27-1.31 (m, 4 H, 4 × CH), 1.64-1.68 (m, 4 H, 4 × CH), 3.93 (s, 4 H, 2 × CH₂O), 7.18-7.20 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.26-7.28 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = -5.5, 15.3, 25.9, 28.6, 29.8, 40.2, 67.7, 121.5, 125.2, 144.1 ppm.

5.4.1.73 1,4-Bis(hydroxymethyl)benzobicyclo[2.2.2]octan^[51] (152)



1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)benzobicyclo[2.2.2]octan (458 mg, 1.03 mmol) (**151**) wurde in THF (12.6 mL) gelöst und mit einer TBAF-Lösung (25.3 mL, 1 M in THF, 25.3 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung ließ man über nach rühren. Nach beendeter

Reaktion gab man Diethylether hinzu, wusch mit H₂O und trocknete über MgSO₄. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

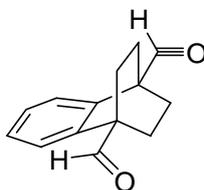
Ausbeute: 214 mg (95 %) als farbloses Öl

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.34-1.39 (m, 4 H, 4 × CH), 1.70-1.75 (m, 4 H, 4 × CH), 4.03 (s, 4 H, 2 × CH₂OH), 7.24-7.27 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.30-7.33 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}) ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 218.1 (45) [*M*⁺], 170.1 (40), 157.1 (100), 142.2 (82), 129.1 (68).

HRMS (C₁₄H₁₈O₂): Ber.: 218.1302 [*M*⁺]; Δ = + 0.0001
Gef.: 218.1303 [*M*⁺].

5.4.1.74 Benzobicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd^[51] (153)



1,4-Bis(hydroxymethyl)benzobicyclo[2.2.2]octan (0.21 g, 0.98 mmol) (**152**) wurde in trockenem CH₂Cl₂ (42 mL) gelöst und mit Pyridiniumchlorochromat (1.28 g, 5.95 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung ließ man 24 h rühren. Nach beendeter Reaktion filtrierte man die Mischung über eine kurze Säule (Kieselgel, CH₂Cl₂) und entfernte das Lösungsmittel *in vacuo*.

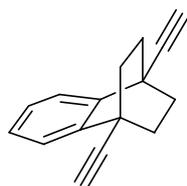
Ausbeute: 99 mg (47 %) farblose Kristalle

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.73-1.79 (m, 4 H, 4 × CH), 1.88-1.94 (m, 4 H, 4 × CH), 7.22-7.25 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 7.29-7.32 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 10.22 (s, 2 H, 2 × CHO) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 214.1 (74) [M^+], 186.1 (30), 157.1 (30), 141.1 (21), 129.1 (100), 115.1 (20).

HRMS ($C_{14}H_{14}O_2$): Ber.: 214.0988 [M^+]; $\Delta = + 0.0003$
 Gef.: 214.0991 [M^+].

5.4.1.75 1,4-Diethinylbenzobicyclo[2.2.2]octan^[51] (**154**)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden Benzobicyclo[2.2.2]octan-1,4-dicarbaldehyd (99 mg, 0.47 mmol) (**153**), Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphat^[99] (462 mg, 2.40 mmol) sowie K_2CO_3 (0.52 g, 3.8 mmol) vorgelegt und in Methanol (14 mL) gelöst. Die Reaktionslösung ließ man 5 h bei Raumtemperatur rühren. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit Diethylether versetzt, mit H_2O , einer wässrigen $NaHCO_3$ -Lösung (5 %) sowie nochmals H_2O gewaschen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (100 × 44 mm); Eluent: Dichlormethan

R_f -Wert (CH_2Cl_2) = 0.25

Ausbeute: 88 mg (91 %) farblose Kristalle

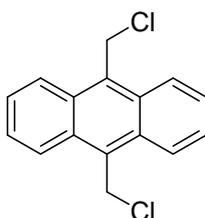
1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.61-1.65 (m, 4 H, 4 × CH), 2.08-2.14 (m, 4 H, 4 × CH), 2.50 (s, 2 H, 2 × CH_{Alkin}), 7.30-7.34 (m, 2 H, 2 × $CH_{aromat.}$), 7.60-7.63 (m, 2 H, 2 × $CH_{aromat.}$) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 33.1, 34.9, 72.8, 86.3, 122.5, 126.8, 139.9 ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 206.1 (18) [M^+], 187.0 (45), 178.1 (54), 156.0 (19), 139.1 (15).

HRMS ($C_{16}H_{14}$): Ber.: 206.1090 [M^+]; $\Delta = + 0.0016$
 Gef.: 206.1106 [M^+].

5.4.1.76 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen^[102] (157)



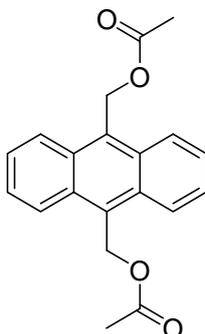
Zu einer Lösung von Anthracen (5.00 g, 28.1 mmol), Zink(II)chlorid (4.61 g, 33.8 mmol) und Paraformaldehyd (4.21 g) in Dioxan (56 mL) wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 135 min konzentrierte Salzsäure (112 mL, $\rho = 1.2$ g/mL) getropft. Anschließend wurde erhitzt und 3 h unter Rückfluss rühren gelassen. Nach weiteren 18 h Ruhezeit bei Raumtemperatur wurde ein gelber Feststoff abfiltriert und jeweils ein Mal mit Wasser (100 mL) und Dioxan (25 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde anschließend aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.46 g (58 %) olive Nadeln

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta = 5.86$ (s, 4 H, 2 \times CH_2), 7.68-7.73 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.47-8.52 ppm (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 274.0 (24) [M^+], 239.1 (100), 205.9 (96), 101.0 (26), 58.0 (15), 43.0 (43).

HRMS ($C_{16}H_{12}^{35}\text{Cl}_2$): Ber.: 274.0311 [M^+]; $\Delta = + 0.0005$
 Gef.: 274.0316 [M^+].

5.4.1.77 9,10-Bis(acetoxymethyl)anthracen^[103] (158)

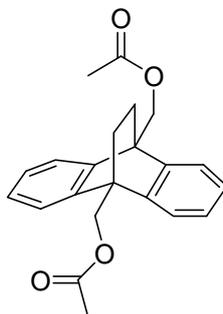
Eine Lösung von 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen (4.46 g, 16.2 mmol) (**157**) und Natriumacetat (14.72 g, 179.4 mmol) in Essigsäure (360 mL) wurde erwärmt und 15 min unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die heiße Lösung auf Wasser (1.5 L) gegossen. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.45 g (66 %) gelbe Nadeln

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.09 (s, 6 H, 2 × CH₃), 6.17 (s, 4 H, 2 × CH₂), 7.57-7.64 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 8.36-8.45 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 322.1 (68) [*M*⁺], 263.1 (18), 221.1 (34), 220.1 (100), 217.1 (15), 204.09 (23), 193.1 (16), 189.1 (22), 178.1 (35), 43.0 (48).

HRMS (C₂₀H₁₈O₄): Ber.: 322.1199 [*M*⁺]; Δ = - 0.0001
Gef.: 322.1198 [*M*⁺].

5.4.1.78 9,10-Bis(acetoxymethyl)-9,10-ethanoanthracen^[104,105] (**159**)

In einem mit Argon gespülten Hochdruckautoklaven wurde 9,10-Bis(acetoxymethyl)anthracen (1.92 g, 5.95 mmol) (**158**) in absolutem Toluol (10 mL) vorgelegt. Anschließend wurde in den Autoklaven unter Rühren Ethen eingeleitet, bis ein Druck von 60 bar erreicht war. Daraufhin wurde 72 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (100 × 44 mm); Eluent: Dichlormethan

R_f -Wert (CH₂Cl₂) = 0.56

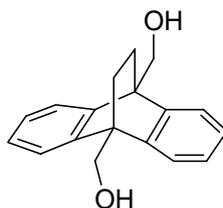
Ausbeute: 1.52 g (73 %) beiges Pulver

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.75 (s, 4 H, 2 × CH₂), 2.18 (s, 6 H, 2 × CH₃), 5.14 (s, 4 H, 2 × CH₂), 7.15-7.19 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.24-7.28 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): m/z (%): 350.2 (15) [M^+], 322.1 (65), 220.1 (100), 217.1 (17), 202.1 (16), 191.1 (27), 178.1 (16), 82.9 (66), 43.0 (40).

HRMS (C₂₂H₂₂O₄): Ber.: 350.1513 [M^+]; Δ = + 0.0001
Gef.: 350.1514 [M^+].

5.4.1.79 9,10-Bis(hydroxymethyl)-9,10-ethanoanthracen^[51] (160)



9,10-Bis(acetoxymethyl)-9,10-ethanoanthracen (1.52 g, 4.34 mmol) (**159**) und Kaliumhydroxid Pulver (85 %, 1.30 g, 19.7 mmol) wurden in einer Mischung aus Wasser (1.1 mL) und Ethanol (11 mL) gelöst und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt und verbleibende braune Rückstand mit einem 1:1 Gemisch aus wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) und Dichlormethan (100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

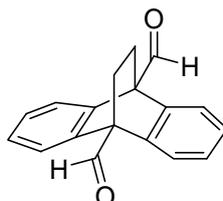
Ausbeute: 0.85 g (74 %) beigefarbenes Pulver

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.70 (s, 4 H, 2 × CH₂), 4.74 (s, 4 H, 2 × CH₂), 7.16-7.20 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.41-7.47 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 266.1 (23) [*M*⁺], 238.1 (90), 202.1 (11), 191.1 (100), 189.1 (13), 178.1 (31).

HRMS (C₁₈H₁₈O₂): Ber.: 266.1301 [*M*⁺]; Δ = - 0.0006
Gef.: 266.1295 [*M*⁺].

5.4.1.80 9,10-Ethanoanthracen-9,10-biscarbaldehyd^[51] (161)



Ein Gemisch aus 9,10-Bis(hydroxymethyl)-9,10-ethanoanthracen (0.85 g, 3.2 mmol) (**160**) und Pyridiniumchlorochromat (4.36 g, 20.2 mmol) in absolutem Dichlormethan (66 mL) wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung über eine kurze Säule filtriert.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (200 × 44 mm); Eluent: Dichlormethan

R_f -Wert (CH₂Cl₂) = 0.73

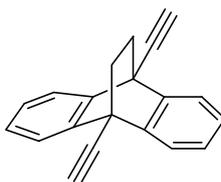
Ausbeute: 0.53 g (63 %) beigefarbenes Pulver

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.95 (s, 4 H, 2 × CH₂), 7.20-7.27 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.30-7.40 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 10.87 ppm (s, 2 H, 2 × CHO).

MS (DEP/EI): m/z (%): 262.1 (14) [M^+], 234.1 (100), 205.1 (40), 202.1 (13), 178.1 (27), 82.9 (12).

HRMS (C₁₈H₁₄O₂): Ber.: 262.0988 [M^+]; Δ = - 0.0002
Gef.: 262.0986 [M^+].

5.4.1.81 9,10-Bis(ethinyl)-9,10-ethanoanthracen^[51] (**162**)



Zu Kaliumcarbonat (0.56 g, 4.0 mmol) wurde 9,10-Ethanoanthracen-9,10-biscarbaldehyd (0.263 g, 1.00 mmol) (**161**) gelöst in absolutem Methanol (30 mL) und Dimethyl-1-diazo-2-oxopropylphosphat^[99] (1.01 g, 5.26 mmol) gegeben und 5 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Nach beendeter Reaktion wurde der Reaktionsansatz mit einer Mischung aus Diethylether (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde erneut mit

Diethylether (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (5 %, 25 mL) und mit Wasser (25 mL) gewaschen. Dann wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

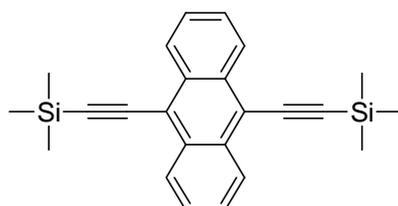
Ausbeute: 0.25 g (98 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 2.00$ (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.92 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Alkin}}$), 7.20-7.24 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.67-7.72 ppm (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 254.1 (2) [M^+], 226.1 (100), 113.0 (10).

HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}$): Ber.: 254.1089 [M^+]; $\Delta = \pm 0.0000$
 Gef.: 254.1089 [M^+].

5.4.1.82 9,10-Bis[(trimethylsilyl)ethinyl]anthracen^[106] (165)



Unter Schutzgas wurden 9,10-Dibromanthracen (2.27 g, 6.80 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladiumchlorid (280 mg, 399 μmol) und Kupfer(I)iodid (160 mg, 820 μmol) in trockenem THF (20 mL) suspendiert. Nach mehrminütigem Rühren wurden (Trimethylsilyl)acetylen (2.27 g, 23.1 mmol) sowie Triethylamin (20 mL) zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie Wasser (100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: *i*-Hexan

R_f -Wert (*i*-Hexan) = 0.30

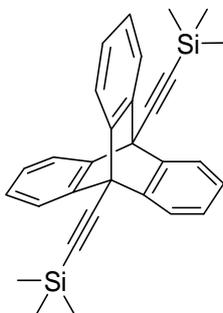
Ausbeute: 1.61 mg (64 %) oranger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.41 (s, 18 H, 6 × CH_3), 7.55-7.62 (m, 4 H, 4 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.52-8.58 ppm (m, 4 H, 4 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 371.2 (10) [$M^+ + \text{H}$], 370.2 (26) [M^+], 355.1 (12), 58.03 (30), 43.0 (100).

HRMS ($\text{C}_{24}\text{H}_{26}^{28}\text{Si}_2$): Ber.: 370.1567 [M^+]; Δ = - 0.0004
Gef.: 370.1563 [M^+].

5.4.1.83 9,10-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]tritypcen^[106] (**166**)



Unter Schutzgas wurde 9,10-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracen (**165**) (1.10 g, 2.97 mmol) in DME (10 mL) gelöst und auf 100 °C erwärmt. Anschließend wurde über zwei Spritzen in DME (8 mL) gelöstes Isoamylnitrit (1.86 g, 15.8 mmol) und Anthranilsäure (1.63 g, 11.9 mmol), ebenfalls in DME (8 mL) gelöst, innerhalb einer halben Stunde gleichzeitig zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: *i*-Hexan

R_f -Wert (*i*-Hexan) = 0.30

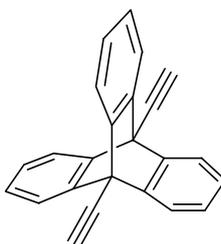
Ausbeute: 112 mg (8 %) hellgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.42 (s, 18 H, 6 × CH_3), 7.05-7.12 (m, 6 H, 6 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.67-7.74 ppm (m, 6 H, 6 × $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 447.2 (34) [$M^+ + \text{H}$], 446.2 (89) [M^+], 373.1 (20), 348.1 (20), 208.1 (29).

HRMS ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}^{28}\text{Si}_2$): Ber.: 446.1880 [M^+]; $\Delta = + 0.0001$
 Gef.: 446.1881 [M^+].

5.4.1.84 9,10-Diethynyltritypcen^[106] (**167**)



9,10-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]tritypcen (**166**) (347 mg, 778 μmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde langsam TBAF (2.0 mL, 2.0 mmol; 1 M in THF) zugetropft und anschließend noch weitere 15 min gerührt. Die Mischung wurde auf Wasser (20 mL) gegossen und mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde über MgSO_4 getrocknet und *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: *i*-Hexan

R_f -Wert (*i*-Hexan) = 0.30

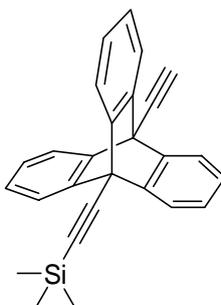
Ausbeute: 190 mg (81 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.31$ (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Alkin}}$), 7.11-7.14 (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.76-7.80 ppm (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 303.1 (12) [$M^+ + \text{H}$], 302.1 (49) [M^+], 276.1 (7), 150.0 (17).

HRMS ($\text{C}_{24}\text{H}_{14}$): Ber.: 302.1090 [M^+]; $\Delta = + 0.0001$
 Gef.: 302.1091 [M^+].

5.4.1.85 [(10-Ethynyltripycen-9-yl)ethynyl]trimethylsilan (168)



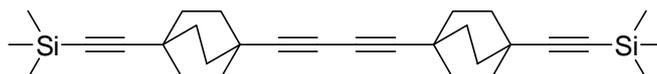
In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben wurde 9,10-Diethynyltripycen (**167**) (140 mg, 463 μmol) in trockenem THF (2 mL) bei -60 °C gelöst. Ethylmagnesiumbromid (463 μmol , 463 mL, 1.00 M in THF) wurde langsam zugetropft. Die Mischung wurde auf 0 °C erwärmt und Chlortrimethylsilan (50 mg, 0.46 mmol) zugetropft. Anschließend wurde die Lösung 2 h bei 80 °C gerührt und wurde auf wenig Wasser (3 mL) gegossen. Die organische Phase wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung sowie mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 86 mg (50 %) farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.46$ (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 3.29 (s, 1 H, $1 \times \text{CH}_{\text{Alkin}}$), 7.10-7.12 (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.73-7.77 ppm (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$).

MS (DEP/EI): m/z (%): 374.2 (100) [M^+], 359.1 (16), 344.1 (9), 313.1 (12), 300.1 (14), 274.1 (21), 73.0 (8).

5.4.1.86 1,4-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]bicyclo[2.2.2]octanyl-1,3-butadiin (174)



(4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)trimethylsilan (**48**) (1.30 g, 3.27 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (385 mg, 550 μmol), CuI (210 mg, 1.10 mmol) und PPh₃ (215 mg, 825 μmol) wurden in THF (10 mL) gelöst. Nach Zugabe von NEt₃ (5.0 mL) wurde unter Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen, mit HCl (2 N) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (400 × 44 mm); Eluent: Dichlormethan/*iso*-Hexan = 2:8

R_f -Wert (Dichlormethan/*iso*-Hexan = 2:8) = 0.60

Ausbeute: 145 mg (20 %) als farbloser Feststoff

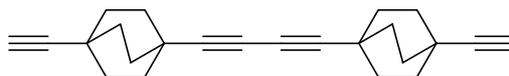
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.10 (s, 18 H, 6 × CH₃), 1.72 (s, 24 H, 12 × CH₂) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.23, 26.7, 26.8, 31.35, 31.5, 65.1, 83.8, 84.5, 113.5 ppm.

MS (DEI⁺): m/z (%): 458.6 (100) [M^+], 443.5 (91), 428.5 (11), 214.3 (87).

HRMS (C₃₀H₄₂²⁸Si₂): Ber.: 458.2825 [M^+]; Δ = ± 0.0000
Gef.: 458.2825 [M^+].

5.4.1.87 1,4-Bis(ethinyl)bicyclo[2.2.2]octanyl-1,3-butadiin (175)



1,4-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)bicyclo[2.2.2]octanyl-1,3-butadiin (**174**) (145 mg, 316 μmol) in THF (7.0 mL) wurde vorgelegt und unter Schutzgas bei 0 °C langsam mit TBAF (1.0 mL, 1.0 M in THF, 1.0 mmol) versetzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 20 min gerührt, die Reaktionslösung mit H_2O versetzt und das Gemisch mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (100 \times 44 mm); Eluent: Dichlormethan

R_f -Wert (Dichlormethan) = 0.80

Ausbeute: 80 mg (81 %) als farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.73 (s, 24 H, 12 \times CH_2), 2.05 (s, 2 H, 2 \times CH_{Alkin}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 25.9, 26.8, 31.3, 31.5, 65.2, 68.2, 84.3, 90.8 ppm.

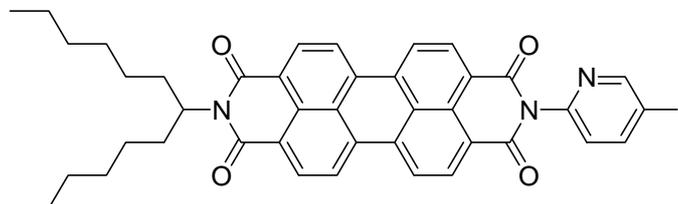
MS (DEI^+): m/z (%): 314.4 (100) [M^+].

HRMS ($\text{C}_{24}\text{H}_{26}$): Ber.: 314.2035 [M^+]; Δ = - 0.0013

Gef.: 314.2022 [M^+].

5.4.2 Dargestellte Farbstoffe

5.4.2.1 2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon^[38] (9)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.1:

9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (1.00 g, 1.75 mmol) (5), 2-Amino-5-iodopyridin, Imidazol (18 g), EtOH (80 mL), Salzsäure (2 M, 250 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 60:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 60:1) = 0.35

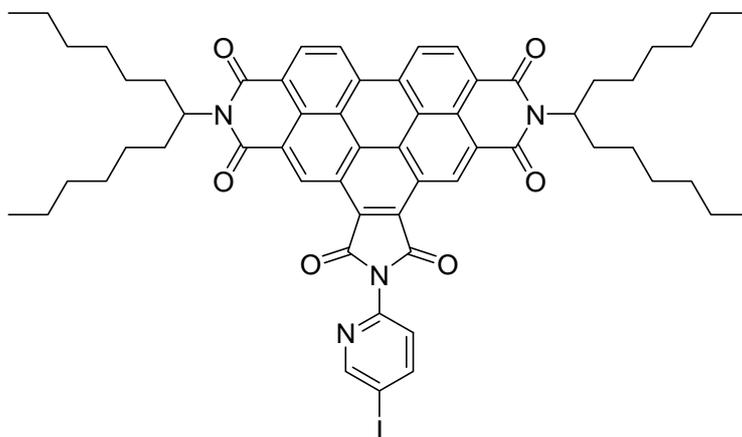
Ausbeute: 579 mg (43 %) roter Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³ J (H,H) = 7.2 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.15-1.41 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82-1.93 (m, 2 H, β -CH₂), 2.18-2.31 (m, 2 H, β -CH₂), 5.13-5.23 (m, 1 H, N-CH), 7.27 (s, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.25 (dd, ³ J (H,H) = 8.2 Hz, ⁴ J (H,H) = 2.4 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.57-8.71 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.96 ppm (d, ⁴ J (H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}).

MS (DEP/EI): m/z (%): 775.3 (36) [M^+], 593.0 (100), 467.1 (32).

HRMS (C₄₂H₃₈IN₃O₄): Ber.: 775.1901 [M^+]; Δ = + 0.0005
Gef.: 775.1906 [M^+].

5.4.2.2 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid)^[38] (10)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.2:

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (1.00 g, 1.18 mmol) (**6**), 2-Amino-5-iodopyridin (650 mg, 2.95 mmol), Chinolin (50 mL), Salzsäure (2 M, 250 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.50

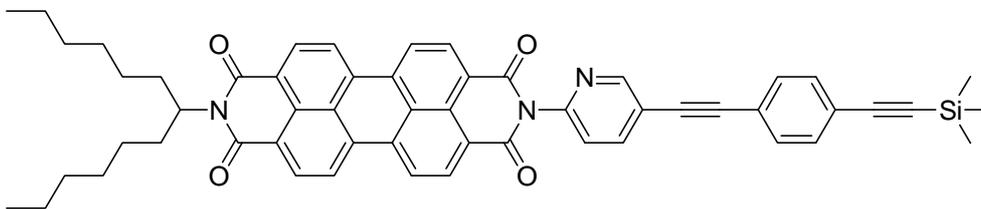
Ausbeute: 519 mg (42 %) gelber Feststoff

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.73-0.93 (m, 12 H, 4 × CH₃), 1.19-1.51 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.86-2.02 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.22-2.28 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.16-5.21 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.60 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.36 (dd, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.99 (d, ³*J*(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 9.09-9.43 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.44 ppm (s, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 1050.5 (19) [*M*⁺], 869.2 (54), 687.0 (100), 588.1 (12), 127.9 (19).

HRMS (C₅₉H₆₃IN₄O₆): Ber.: 1050.3787 [*M*⁺]; Δ = - 0.0002
Gef.: 1050.3785 [*M*⁺].

5.4.2.3 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethynylphenylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (13)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (150 mg, 194 µmol) (**9**), (4-Ethynylphenylethynyl)trimethylsilan (46 mg, 0.23 mmol) (**12**), PdCl₂(PPh₃)₂ (13 mg, 19 µmol), CuI (4.8 mg, 25 µmol), PPh₃ (5.0 mg, 19 µmol), THF (6.0 mL), Triethylamin (3.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 60:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 60:1) = 0.30

Ausbeute: 88 mg (54 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.3 (w), 2922.3 (w), 2855.7 (w), 2361.0 (w), 2335.1 (w), 2155.8 (w), 1706.5 (m), 1693.0 (s), 1664.4 (s), 1652.9 (s), 1591.3 (s), 1577.1 (m), 1501.7 (w), 1477.1 (w), 1432.0 (w), 1403.4 (m), 1339.7 (s), 1248.7 (s), 1174.3 (m), 1138.3 (w), 1125.5 (w), 1105.5 (w), 1030.4 (w), 965.9 (w), 859.3 (s), 841.1 (s), 810.1 (s), 745.0 (m), 721.0 (w), 690.6 (w), 667.6 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.27 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18-1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.91 (m, 2 H, β -CH₂), 2.21-2.28 (m, 2 H, β -CH₂), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.45 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.47-7.54 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 8.06 (dd, ³J(H,H) = 8.1 Hz, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 1 H,

$\text{CH}_{\text{Pyridin}}$, 8.62-8.73 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.87 ppm (d, ${}^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

${}^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.1, 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 87.0, 93.3, 96.8, 104.4, 121.0, 122.3, 123.0, 123.1, 123.4, 123.8, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 131.6, 131.8, 132.0, 135.4, 140.9, 148.1, 152.4, 163.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 460.6 (21000), 491.4 (51100), 528.8 \text{ nm} (70800)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536.3 (1.00), 578.8 (0.51), 628.0 \text{ nm} (0.11)$.

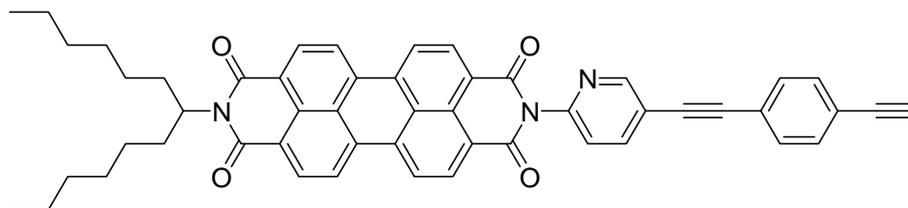
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0203$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 846.1 (100) [$M^+ + \text{H}$], 664.0 (68), 391.1 (32), 373.1 (72), 345.1 (48).

HRMS ($\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$): Ber.: 846.3727 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = + 0.0007$
 Gef.: 846.3734 [$M^+ + \text{H}$].

$\text{C}_{55}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (846.0): Ber. C 78.07, H 6.08, N 4.97;
 Gef. C 78.20, H 6.01, N 4.88.

5.4.2.4 2-[5-(4-Ethynylphenylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (11)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.5:

2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethynylphenylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (65 mg, 77 μmol) (**13**), TBAF (0.17 mL, 0.17 mmol, 1 M in THF), THF (5.3 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.25

Ausbeute: 35 mg (59 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3292.4 (w), 2922.6 (w), 2853.1 (w), 2361.1 (w), 2338.0 (w), 1695.6 (m), 1653.1 (s), 1592.1 (s), 1576.3 (m), 1505.9 (w), 1465.0 (w), 1431.7 (w), 1403.6 (m), 1339.1 (s), 1249.2 (m), 1174.0 (w), 1123.6 (w), 1103.2 (w), 1024.5 (w), 964.0 (w), 835.9 (m), 809.1 (s), 742.4 (m), 667.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.21 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 5.16-5.22 (m, 1 H, N-CH), 7.46 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.50-7.56 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.06 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.63-8.74 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.87 ppm (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 79.4, 83.1, 87.1, 93.1, 120.9, 122.7, 123.0, 123.1, 123.4, 123.8, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 131.7, 131.8, 132.2, 135.4, 140.9, 148.2, 152.4, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 460.6 (0.25), 491.4 (0.62), 528.0 nm (1.00).

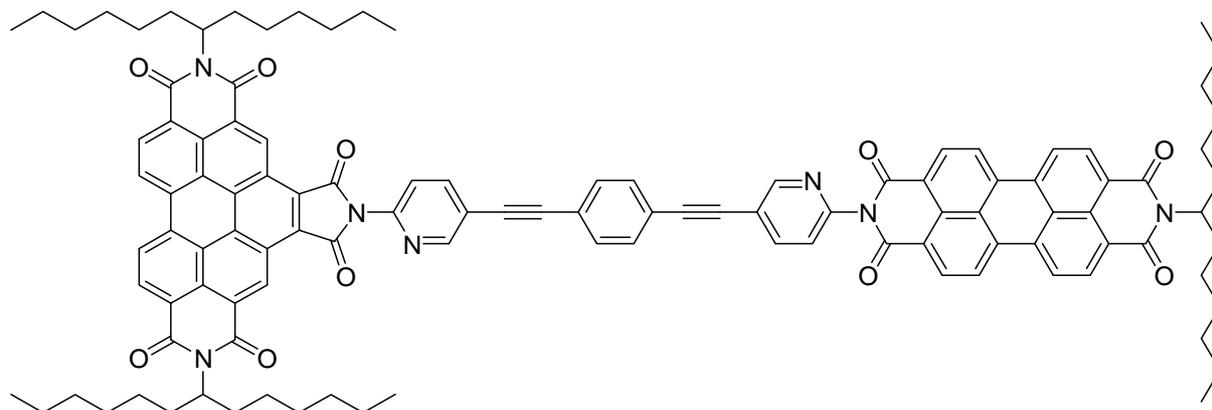
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 578.4 (0.51), 627.4 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0140, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 774.4 (57) [*M*⁺+H], 592.2 (54), 391.2 (30), 373.1 (100), 345.2 (55), 275.2 (20).

HRMS (C₅₂H₄₃N₃O₄): Ber.: 774.3332 [*M*⁺+H]; Δ = + 0.0007
Gef.: 774.3339 [*M*⁺+H].

5.4.2.5 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef']diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinylphen-4-ylethinyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'ef']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (14)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-[5-(4-Ethinylphenylethinyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (27 mg, 35 μmol) (**11**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (33 mg, 31 μmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (2.5 mg, 3.5 μmol), CuI (1.0 mg, 2.5 μmol), PPh₃ (1.0 mg, 3.5 μmol), THF (3.0 mL), Triethylamin (1.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 70:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 60:1) = 0.45

Ausbeute: 27 mg (51 %) orangener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923.0 (w), 2854.3 (w), 2360.3 (m), 2338.9 (m), 1700.0 (s), 1660.3 (s), 1593.1 (m), 1506.7 (w), 1465.9 (w), 1404.0 (w), 1364 (s), 1339.4 (s), 1317.2 (s), 1246.9 (w), 1169.0 (w), 946.1 (w), 835.5 (w), 809.9 (s), 764.5 (w), 746.5 (m), 667.7 (m), 659.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.79-0.89 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.18-1.51 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.88-1.96 (m, 2 H, β - CH_2), 1.96-2.04 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.23-2.32 (m, 2 H, β - CH_2), 2.32-2.40 (4 H, 2 \times β - CH_2), 5.16-5.23 (m, 1 H, N-CH), 5.27-5.38 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.54-7.64 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.05 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.13 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.29-8.66 ppm (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.87 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.94 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.06-9.27 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.37 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 29.4, 29.7, 31.8, 31.9, 32.4, 54.9, 55.3, 87.5, 93.0, 93.3, 120.2, 120.7, 121.6, 122.7, 122.8, 123.0, 123.1, 123.9, 124.8, 125.8, 126.3, 126.8, 127.5, 127.9, 129.1, 129.7, 131.6, 131.8, 134.8, 140.9, 151.8, 163.0, 166.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 436.6 (0.50), 466.4 (0.82), 491.2 (0.63), 528.0 nm (1.00).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 578.5 nm (0.50).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.6 (1.00), 578.4 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute

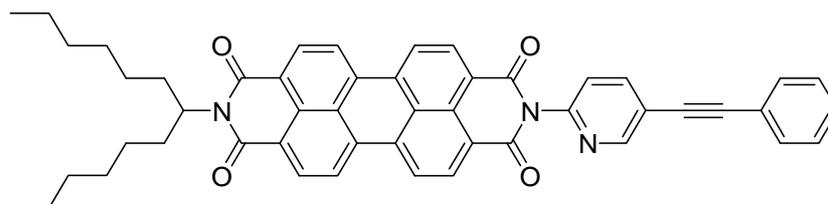
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0126$, Referenz **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 0.93.

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0159$, Referenz **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1696.9 (0.3) [$M^+ + \text{H}$], 1514.7 (0.1), 1332.5 (0.1), 1150.4 (0.1).

HRMS (C₁₁₁H₁₀₆N₇O₁₀): Ber.: 1696.8001 [M⁺+H]; Δ = + 0.0030
 Gef.: 1696.8031 [M⁺+H].

5.4.2.6 2-[5-(Phenylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (15)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 129 μmol) (**9**), Phenylacetylen (66 mg, 0.65 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (15 mg, 13 μmol), CuI (3.2 mg, 17 μmol), PPh₃ (3.4 mg, 13 μmol), THF (5.0 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.30

Ausbeute: 80 mg (83 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3054.9 (w), 2953.8 (w), 2924.8 (w), 2855.1 (w), 2361.5 (w), 2336.2 (w), 2224.1 (w), 1707.0 (m), 1695.1 (m), 1655.0 (s), 1615.4 (w), 1593.1 (m), 1577.3 (m), 1506.0 (w), 1493.7 (w), 1466.9 (w), 1456.8 (w), 1441.7 (w), 1432.6 (w), 1403.8 (m), 1353.3 (m), 1341.0 (s), 1320.0 (w), 1251.0 (m), 1196.6 (w), 1175.3 (m), 1138.5 (w), 1125.3 (w), 1107.1 (w), 1069.2 (w), 1025.9 (w), 998.8 (w), 965.2 (w), 925.5 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18-1.42 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.83-1.98 (m, 2 H, β-CH₂), 2.21-2.28 (m, 2 H, β-CH₂), 5.15-5.22

(m, 1 H, N-CH), 7.37-7.42 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 7.45 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.55-7.62 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.06 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.62- 8.69 (m, 8 H, 8 × CH_{perylen}), 8.88 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.0, 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 85.3, 93.8, 121.3, 122.3, 123.0, 123.4, 123.7, 126.4, 126.7, 128.5, 129.0, 129.5, 130.0, 131.8, 134.2, 135.4, 140.9, 147.9, 152.3, 163.3 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 459.6 (25000), 491.2 (59000), 527.8 nm (94400).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 578.2 (0.50), 627.4 nm (0.12).

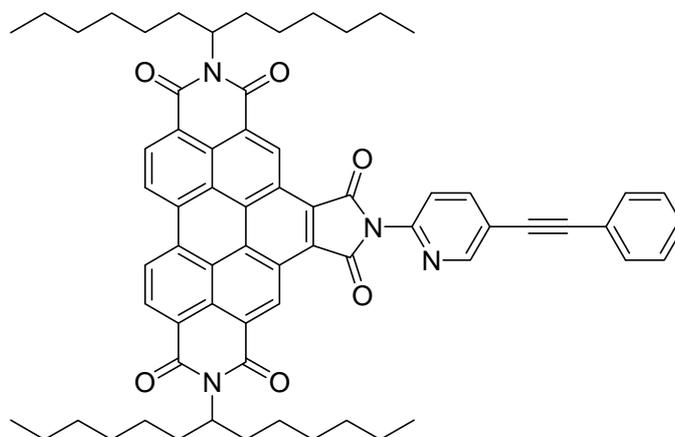
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491nm / 1 cm} = 0.0141, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 750.6 (34) [M+H⁺], 568.4 (52), 373.3 (100), 345.3 (50).

HRMS (C₅₀H₄₃N₃O₄): Ber.: 750.3326 [M⁺]; Δ = + 0.0006
 Gef.: 750.3332 [M⁺].

C₅₀H₄₃N₃O₄ (749.33): Ber. C 80.08 H 5.78 N 5.60;
 Gef. C 79.90 H 5.82 N 5.59.

5.4.2.7 *N,N''*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-[5-(phenylethynyl)pyridin-2-yl]benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (16)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

N,N''-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (100 mg, 95.2 µmol) (**10**), Phenylacetylen (39 mg, 0.38 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (11 mg, 10 µmol), CuI (2.2 mg, 13 µmol), PPh₃ (3.0 mg, 10 µmol), THF (4.0 mL), Triethylamin (2.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f-Wert (CHCl₃) = 0.80

Ausbeute: 63 mg (65 %) gelber Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076.4 (w), 2953.7 (m), 2924.0 (m), 2855.3 (m), 2219.7 (w), 1717.8 (s), 1706.2 (s), 1662.8 (s), 1625.7 (m), 1594.8 (m), 1561.9 (m), 1523.0 (w), 1494.1 (m), 1467.9 (m), 1413.7 (m), 1364.4 (s), 1316.8 (s), 1277.2 (m), 1262.1 (m), 1242.4 (m), 1203.5 (m), 1168.1 (m), 1122.6 (m), 1099.8 (m), 1070.0 (m), 1023.9 (m), 964.5 (m), 942.5 (m), 886.3 (w), 846.4 (m), 810.2 (s), 763.8 (s), 747.2 (s), 724.6 (m), 690.5 (m), 695.6 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.15-1.47 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.94-2.02 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.27-2.41 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.25-5.37 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.38-7.46 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.58-7.66 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.16 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.92 (dd, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.19-9.44 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.46 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 55.3, 93.9, 103.9, 121.5, 123.4, 124.1, 125.0, 127.0, 127.8, 128.2, 128.5, 129.1, 131.8, 133.3, 140.8, 152.0, 166.3$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 379.4 (0.72), 410.6 (0.31), 437.0 (0.66), 467.0 nm (1.00).

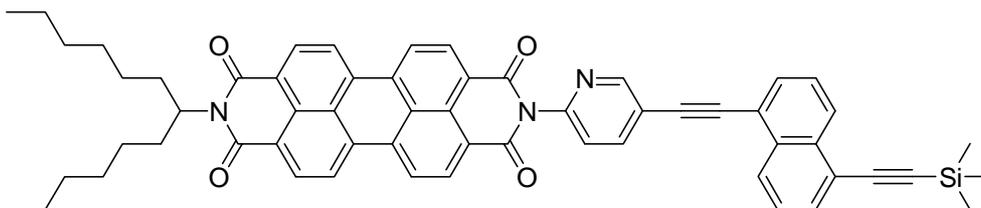
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 476.4 (1.00), 509.6 (0.66), 547.3 nm (0.20).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437\text{nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0137$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.07.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1025.9 (16) [$M^+ + \text{H}$], 1024.9 (8) [M^+], 843.7 (8), 661.4 (14).

HRMS ($\text{C}_{67}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_6$): Ber.: 1025.5212 [M^+]; $\Delta = +0.0004$
Gef.: 1025.5217 [M^+].

5.4.2.8 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(5-trimethylsilanylethynyl)naphthalin-1-ylethynyl]pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (21)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 6 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (250 mg, 323 μmol) (**9**), (5-Ethynyl-naphthalin-1-ylethynyl)trimethylsilan (139 mg, 561 μmol) (**20**), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (23 mg, 32 μmol), CuI (6.1 mg, 32 μmol), PPh_3 (8.4 mg, 32 μmol), THF (6.5 mL), Triethylamin (3.3 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 100:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 100:1) = 0.40

Ausbeute: 144 mg (50 %) hellroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.1 (w), 2924.1 (m), 2854.3 (w), 1698.2 (m), 1670.1 (s), 1658.5 (s), 1594.1 (m), 1577.5 (w), 1503.8 (w), 1480.7 (w), 1466.2 (w), 1431.8 (w), 1404.7 (w), 1351.3 (m), 1341.9 (s), 1250.1 (s), 1199.1 (w), 1176.7 (m), 1120.9 (w), 1107.1 (w), 1025.1 (w), 964.2 (w), 926.9 (w), 916.6 (w), 858.8 (m), 844.8 (s), 812.1 (w), 793.2 (s), 760.9 (w), 745.6 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.34 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.53-7.59 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.84 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.16 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.40 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.57-8.72 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.97 ppm (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.1, 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.6, 54.8, 90.4, 91.7, 100.2, 102.6, 120.3, 121.2, 121.4, 123.0, 123.4, 123.9, 126.3, 126.7, 125.9, 127.9, 129.5, 130.0, 131.1, 131.5, 131.8, 132.9, 133.2, 134.2, 135.3, 141.0, 148.1, 152.4, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.8 (23100), 491.2 (59100), 528.0 nm (96400).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 577.9 (0.50), 629.4 nm (0.12).

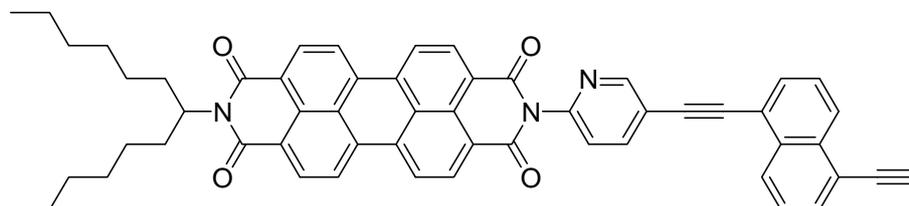
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491 nm / 1 cm} = 0.0133, Referenz **S-13** mit ϕ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 895.4 (38) [M⁺], 713.2 (100), 349.6 (69).

HRMS (C₅₉H₅₃N₃O₄Si): Ber.: 865.3805 [M⁺]; Δ = - 0.0017
Gef.: 895.3788 [M⁺].

C₅₉H₅₃N₃O₄Si (896.2): Ber. C 79.07, H 5.96, N 4.69;
Gef. C 78.67, H 5.94, N 4.53.

5.4.2.9 2-[5-(5-Ethynyl-naphthalin-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (22)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.5:

2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(5-trimethylsilanylethynyl-naphthalin-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (120 mg, 134 μmol) (**21**), TBAF (0.26 mL, 0.26 mmol, 1 M in THF), THF (10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 100:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 100:1) = 0.45

Ausbeute: 101 mg (98 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3303.8 (w), 2951.9 (w), 2921.9 (m), 2853.3 (w), 2358.1 (w), 1702.1 (w), 1692.4 (s), 1651.1 (s), 1593.6 (s), 1578.8 (m), 1508.0 (w), 1481.2 (w), 1466.1 (w), 1455.0 (w), 1434.6 (w), 1406.3 (m), 1374.4 (w), 1342.8 (s), 1307.3 (w), 1248.9 (s), 1202.3 (w), 1192.4 (w), 1174.0 (m), 1163.1 (w), 1142.2 (w), 1126.0 (w), 1105.3 (w), 1030.9 (w), 965.1 (w), 849.7 (m), 839.8 (w), 809.9 (m), 793.0 (s), 743.9 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.50 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.50 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.56-7.70 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.86 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.17 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.41-8.45 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.61-8.74 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.98 ppm (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 54.8, 81.4, 82.6, 90.4, 91.6, 120.4, 121.2, 123.0, 123.1, 123.4, 123.9, 126.3, 126.4, 126.7, 127.3, 127.7, 129.5, 130.0, 131.5, 131.9, 132.9, 133.3, 134.2, 135.4, 141.0, 148.2, 152.4, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460.2 (24000), 491.4 (59900), 528.2 nm (97100).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.4 (1.00), 579.3 (0.50), 627.2 nm (0.11).

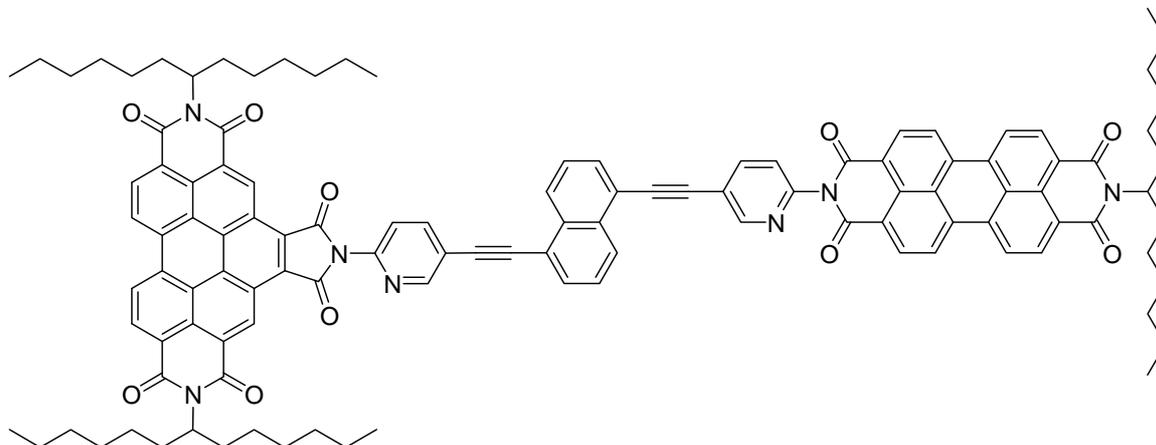
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0140$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 824.5 (45) [$M^+ + \text{H}$], 642.3 (24), 391.2 (12), 373.2 (40), 251.1 (10).

HRMS ($\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 824.3488 [M^+]; $\Delta = -0.0016$
 Gef.: 824.3472 [M^+].

$\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4$ (823.3): Ber. C 81.63, H 5.50, N 5.10;
 Gef. C 81.58, H 5.58, N 4.97.

5.4.2.10 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef']diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethynyl)naphthalin-5-ylethynyl]pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'ef']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (23)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-[5-(5-Ethynyl)naphthalin-1-ylethynyl]pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (83 mg, 0.10 mmol) (**22**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (118 mg, 112 µmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (7.2 mg, 10 µmol), CuI (2.6 mg, 10 µmol), PPh₃ (2.6 mg, 10 µmol), THF (10 mL), Triethylamin (5.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.55

Ausbeute: 90 mg (51 %) orangener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.6 (m), 2855.3 (w), 2361.6 (w), 2337.3 (w), 2155.5 (w), 1773.0 (w), 1700.8 (m), 1660.0 (s), 1626.3 (w), 1594.0 (m), 1578.0 (m), 1521.6 (w), 1505.7 (w), 1478.4 (w), 1431.0 (w), 1404.2 (w), 1364.4 (m), 1340.0 (s), 1318.1 (m), 1278.0 (w), 1248.6 (m), 1200.6 (w), 1169.4 (w), 1124.6 (w), 1105.7 (w), 1024.2 (w), 965.6 (m),

941.7 (w), 887.8 (w), 849.9 (m), 810.5 (s), 790.3 (m), 765.8 (w), 747.5 (m), 725.9 (w), 701.7 (w), 659.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82-0.87 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.23-1.47 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.89-1.97 (m, 2 H, β - CH_2), 1.98-2.09 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.23-2.32 (m, 2 H β - CH_2), 2.34-2.46 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.17-5.23 (m, 1 H, N-CH), 5.29-5.40 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.00 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.38 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.53-7.65 (m, 3 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.80-7.90 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.14 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.22 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.30-8.70 (m, 10 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$, 2 \times $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.91 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.03-9.14 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.23 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.1, 27.2, 29.3, 31.8, 31.9, 32.4, 54.9, 55.3, 90.4, 91.6, 122.5, 122.8, 124.3, 125.6, 126.3, 127.2, 130.8, 131.5, 132.9, 140.6, 144.8, 148.3, 151.6, 151.8, 163.1, 165.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 408.6 (21900), 437.2 (44200), 466.8 (74100), 491.2 (56900), 528.2 nm (91800).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.3 (1.00), 579.3 nm (0.50).

(CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.0 (1.00), 579.3 nm (0.49).

Fluoreszenzquantenausbeute

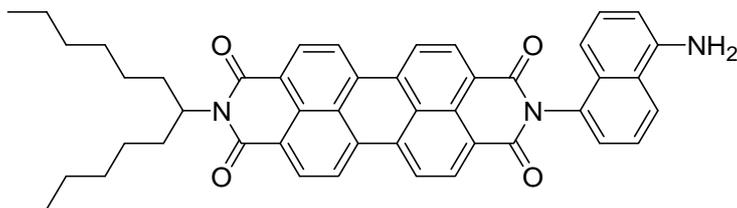
(CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0092, Referenz **C-25** mit Φ = 1.00): 1.00.

(CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0070, Referenz **C-25** mit Φ = 1.00): 0.92.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1747.7 (1) [M^+ +H], 1564.7 (1), 1382.5 (1), 1200.3 (1).

HRMS ($\text{C}_{115}\text{H}_{108}\text{N}_7\text{O}_{10}$): Ber.: 1746.8158 [M^+ +H]; Δ = - 0.0027
Gef.: 1746.8131 [M^+ +H].

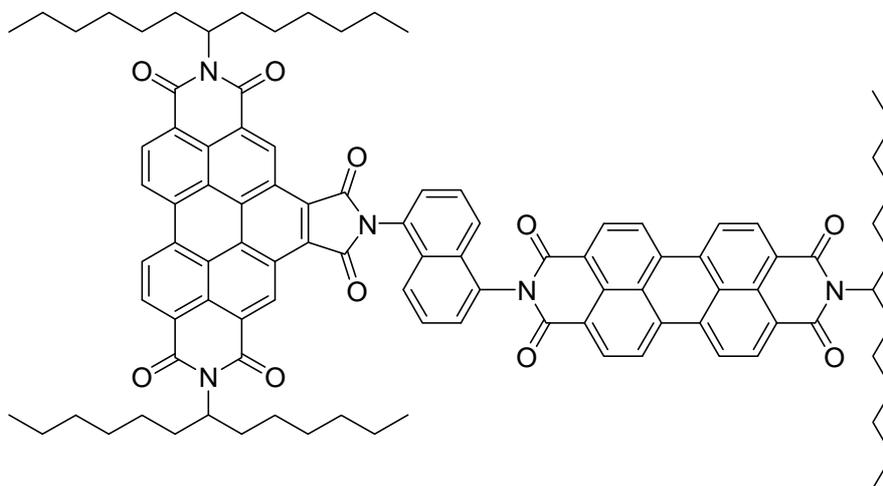
$\text{C}_{115}\text{H}_{107}\text{N}_7\text{O}_{10}$ (1745.8): Ber. C 79.06, H 6.17, N 5.61;
Gef. C 78.82, H 6.12, N 5.55.

5.4.2.11 2-(5-Aminonaphthalin-1-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (24)


9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**5**) (218 mg, 380 μmol) und 1,5-Diaminonaphthalin (63 mg, 0.40 mmol) wurden in geschmolzenem Imidazol (12 g) 3 h bei 150 °C gerührt. Zur warmen Reaktionslösung wurde Ethanol (20 mL) zugefügt und auf wässrige Salzsäure (2 M, 100 mL) gegossen. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet. Der erhaltene Farbstoff wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 220 mg (77 %) dunkelvioletter Farbstoff

MS (FAB⁺): m/z (%): 714.9 (90) [$M^+ + H$], 713.8 (52) [M^+], 653.8 (11), 573.7 (9), 532.6 (54), 531.6 (27), 486.5 (10).

5.4.2.12 N²,N³-Bis(1-hexylheptyl)-N¹-[N-(1-hexylheptyl)-N'-(1,5-naphthalin)perylen-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[ghi]perylen-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (25)


N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**6**) (261 mg, 308 μ mol) und 2-(5-Aminonaphthalin-1-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**24**) (220 mg, 308 μ mol) wurden vorgelegt und in Chinolin (30 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei 150 °C gerührt und anschließend auf wässrige Salzsäure (2 M, 150 mL) gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f -Wert (CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.40

Ausbeute: 99 mg (21 %) orangeroter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075.3 (w), 2952.3 (w), 2923.9 (m), 2854.6 (m), 2362.6 (w), 2339.0 (w), 1775.9 (w), 1714.5 (s), 1702.1 (s), 1659.6 (s), 1627.3 (w), 1593.6 (s), 1579.7 (m), 1522.2 (w), 1508.3 (w), 1456.8 (w), 1404.0 (m), 1363.1 (s), 1337.7 (s), 1317.0 (s), 1275.7 (m), 1244.1 (m), 1218.9 (m), 1202.2 (m), 1174.2 (m), 1135.6 (w), 1125.7 (m), 1108.2 (m), 1078.1 (w), 971.0 (m), 943.3 (w), 901.7 (w), 851.6 (m), 810.1 (s), 796.6 (m), 782.8 (m), 765.8 (m), 745.9 (s), 727.3 (m), 659.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.76-0.91 (m, 18 H, 6 \times CH₃), 1.13-1.50 (m, 48 H, 24 \times CH₂), 1.84-1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 1.93-2.03 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 2.22-2.30 (m, 2 H, β -CH₂), 2.31-2.40 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 5.17-5.25 (m, 1 H, N-CH), 5.27-5.37 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.57-7.77 (m, 4 H, 4 \times CH_{aromat.}), 7.88-7.93 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 7.95-8.04 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 8.53-8.85 (m, 8 H, 8 \times CH_{Perylen}), 9.12-9.48 (m, 4 H, 4 \times CH_{Perylen}), 10.52 ppm (s, 2 H, 2 \times CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.8, 55.3, 123.1, 123.2, 123.3, 123.5, 124.2, 125.2, 127.5, 127.8, 132.1, 135.3, 163.6 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 435.6 (59400), 466.0 (88800), 491.0 (69800), 527.8 nm (104400).

Fluoreszenz

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.4 (1.00), 578.7 (0.50), 626.7 nm (0.11).

(CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.7 (1.00), 577.9 (0.49), 626.9 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491nm / 1 cm} = 0.0113, Referenz: **C-25** mit Φ = 1.00): 1.00.

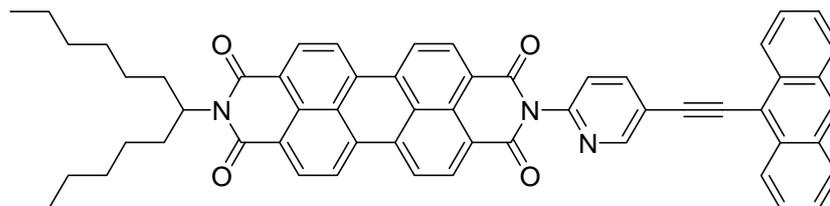
(CHCl₃, λ_{exc} = 436 nm, E_{436nm / 1 cm} = 0.0086, Referenz: **C-25** mit Φ = 1.00): 0.98.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1545.0 (1) [M⁺+H], 1362.7 (1), 1180.3 (1), 998.0 (2), 558.0 (1), 499.6 (1), 391.0 (3), 373.4 (8).

HRMS (C₁₀₁H₁₀₁N₅O₁₀): Ber.: 1545.7660 [M⁺+H]; Δ = - 0.0029
Gef.: 1545.7631 [M⁺+H].

C₁₀₁H₁₀₁N₅O₁₀ (1543.8): Ber. C 78.52 H 6.59 N 4.53;
Gef. C 77.71 H 6.65 N 4.44.

5.4.2.13 2-[5-(Anthracen-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (28)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 15 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 129 μmol) (**9**), 9-Ethynylanthracen (108 mg, 534 μmol) (**27**), PdCl₂(PPh₃)₂ (15 mg, 13 μmol), CuI (3.2 mg, 17 μmol), PPh₃ (3.4 mg, 13 μmol), THF (5.0 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f -Wert (CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.30

Ausbeute: 85 mg (78 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2927.3 (w), 2854.9 (w), 1691.2 (s), 1655.7 (s), 1593.5 (s), 1579.5 (m), 1508.0 (w), 1484.0 (w), 1466.7 (w), 1457.4 (w), 1434.8 (w), 1405.8 (m), 1373.8 (m), 1348.9 (s), 1243.7 (s), 1205.0 (m), 1193.4 (m), 1176.3 (m), 1153.5 (w), 1137.6 (w), 1128.0 (w), 1106.0 (w), 1017.9 (w), 973.1 (w), 960.3 (w), 880.2 (w), 860.2 (m), 851.8 (m), 842.0 (m), 811.7 (m), 803.9 (w), 781.6 (w), 765.4 (w), 747.6 (m), 735.6 (s), 679.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18-1.42 (m, 16 H, 6 × CH₂), 1.85-1.93 (m, 2 H, β -CH₂), 2.21-2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 5.15-5.24 (m, 1 H, N-CH), 7.50-7.67 (m, 4 H, 4 × CH_{aromat.}), 7.99-8.06 (m, 2 H, 2 × CH_{aromat.}), 8.28 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{pyridin}), 8.44 (s, 1 H, CH_{aromat.}), 8.59 (d, ³J(H,H) = 9.3 Hz, 1 H, CH_{pyridin}), 8.60-8.66 (m, 8 H, 8 × CH_{perylen}), 9.09 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{pyridin}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 54.8, 90.7, 96.3, 116.0, 121.5, 123.0, 123.4, 123.9, 125.8, 126.4, 126.7, 127.1, 128.7, 128.8, 129.5, 130.0, 131.1, 131.8, 132.8, 134.2, 135.4, 140.9, 148.2, 152.3, 163.4 ppm.

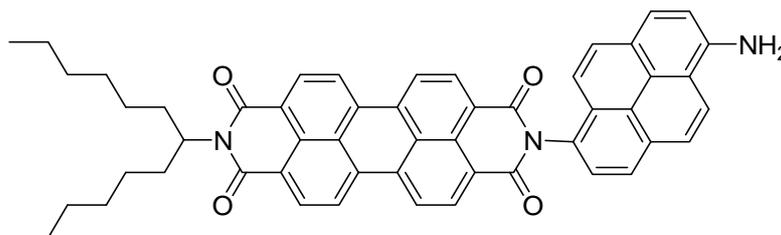
UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 460.0 (24800), 491.4 (54000), 527.8 nm (84600).

MS (FAB⁺): m/z (%): 851.0 (100) [M^+ +H], 668.7 (3), 373.4 (4).

HRMS (C₅₈H₄₇N₃O₄): Ber.: 850.3326 [M^+]; Δ = + 0.0006
 Gef.: 850.3332 [M^+].

C ₅₈ H ₄₇ N ₃ O ₄ (849.36):	Ber.	C 81.95	H 5.57	N 4.94;
	Gef.	C 82.13	H 5.48	N 4.75.

5.4.2.14 2-(6-Aminopyren-1-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (32)

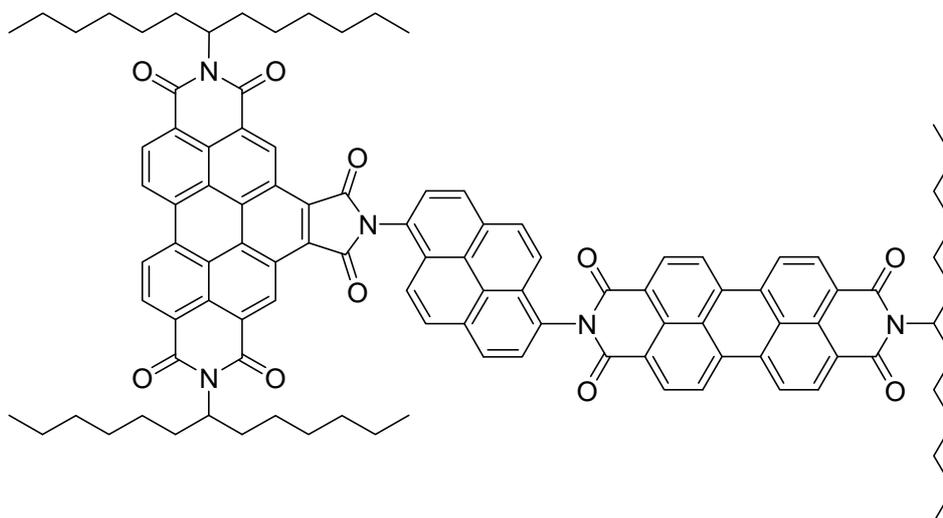


9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**25**) (218 mg, 380 μ mol) und 1,6-Diaminopyren (**31**) (117 mg, 400 μ mol) wurden in geschmolzenem Imidazol (12 g) 3 h bei 150 °C gerührt. Zur warmen Reaktionslösung wurde Ethanol (20 mL) zugefügt und auf wässrige Salzsäure (2 M, 100 mL) geschüttet. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet. Der erhaltene Farbstoff wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ausbeute: 226 mg, roter Feststoff

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 788.8 (13) [*M*⁺+H], 787.8 (13) [*M*⁺], 606.6 (7), 573.6 (9), 391.4 (23), 345.0 (14), 273.0 (23), 217.0 (11).

5.4.2.15 *N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-*N*¹-[*N*-(1-hexylheptyl)-*N'*-(1,6-pyren)perylene-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[*ghi*]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (33)



N,N-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**6**) (261 mg, 308 μ mol) und 2-(6-Aminopyren-1-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**32**) (650 mg, 2.95 mmol) wurden vorgelegt und in Chinolin (30 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 150 °C gerührt und anschließend auf wässrige Salzsäure (2 M, 150 mL) gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (300 \times 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f-Wert (CHCl₃) = 0.50

Ausbeute: 36 mg (7 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071.4 (w), 2652.3 (w), 2923.7 (m), 2854.4 (m), 2361.1 (w), 1776.9 (w), 1704.5 (s), 1659.1 (s), 1625.3 (m), 1592.9 (s), 1551.7 (w), 1529.6 (w), 1501.1 (w), 1480.4 (w), 1462.0 (w), 1443.9 (m), 1431.0 (w), 1403.8 (m), 1363.4 (s), 1337.8 (s), 1316.1 (s), 1274.4 (m), 1245.5 (m), 1200.9 (m), 1173.4 (m), 1135.6 (m), 1104.8 (m), 1018.7 (w), 963.0 (w), 943.3 (w), 866.0 (w), 842.7 (m), 809.5 (s), 780.9 (m), 764.7

(m), 744.1 (s), 719.3 (m), 697.9 (w), 680.0 (w), 659.4 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.74-0.95 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.11-1.36 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.84-2.10 (m, 8 H, 4 \times β - CH_2), 2.21-2.46 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.16-5.25 (m, 1 H, N-CH), 5.32 (bs, 2 H, 2 \times N-CH), 7.89-7.96 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.01-8.20 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.30-8.38 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.40-8.72 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.08-9.30 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.51 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

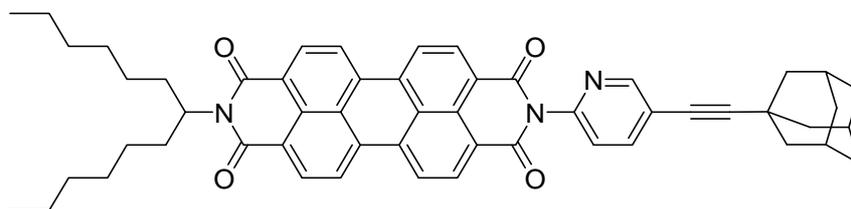
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.5, 54.9, 55.3, 122.6, 123.0, 123.1, 123.3, 123.4, 124.1, 125.2, 125.3, 125.9, 126.1, 127.2, 127.5, 128.3, 128.4, 130.1, 131.7, 132.1, 133.3, 135.1, 163.8, 167.8 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 376.8 (0.63), 436.0 (0.47), 491.6 (0.63), 528.8 nm (1.00).

MS (FAB^+): m/z (%): 1619.3 (0.5) [$M^+ + \text{H}$], 1618.3 (0.4), [M^+], 1436.3 (0.3), 1255.4 (0.2), 1073.1 (0.2), 766.9 (0.3), 391.0 (1), 373.5 (2).

HRMS ($\text{C}_{107}\text{H}_{103}\text{N}_5\text{O}_{10}$): Ber.: 1618.7738 [M^+]; Δ = + 0.0012
Gef.: 1618.7750 [M^+].

5.4.2.16 2-(5-Adamantan-1-ylethynylpyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (36)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 6 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 129 μmol) (**9**), 1-Ethynyladamantan (200 mg, 1.25 mmol) (**35**), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

(15 mg, 13 μmol), CuI (3.2 mg, 17 μmol), PPh₃ (3.4 mg, 13 μmol), THF (5.0 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.40

Ausbeute: 95 mg (91 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 218 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956.3 (w), 2918.9 (m), 2849.9 (w), 1777.9 (w), 1699.2 (m), 1658.0 (s), 1593.1 (m), 1577.0 (w), 1518.2 (w), 1506.3 (w), 1468.9 (w), 1450.9 (w), 1431.0 (w), 1403.7 (w), 1340.5 (s), 1318.3 (m), 1251.6 (m), 1199.1 (w), 1175.2 (w), 1137.6 (w), 1124.7 (w), 1100.0 (w), 981.0 (w), 964.9 (w), 849.0 (w), 808.8 (s), 743.2 (m), 690.3 (w), 659.8 cm^{-1} (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.82 (t, ³ $J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.18-1.37 (m, 16 H, 8 \times CH₂), 1.74 (s, 6 H, 3 \times CH₂), 1.83-1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 1.99 (s, 6 H, 3 \times CH₂), 2.02 (s, 3 H, 3 \times CH), 2.19-2.27 (m, 2 H, β -CH₂), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.34 (d, ³ $J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.90 (dd, ³ $J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, ⁴ $J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.61-8.71 ppm (m, 9 H, 8 \times CH_{Perylen}, CH_{Pyridin}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 27.9, 29.2, 30.3, 31.7, 32.4, 36.3, 42.6, 54.8, 75.7, 103.1, 122.1, 123.0, 123.1, 123.3, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 131.8, 134.3, 140.9, 147.2, 152.5, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 459.1 (16400), 491.0 (49200), 527.4 nm (83900).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.1 (1.00), 579.1 (0.51), 627.7 nm (0.11).

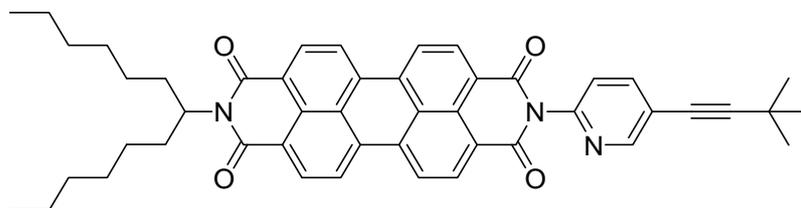
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0132, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEI⁺): *m/z* (%): 807.1 (42) [*M*⁺], 625.0 (100), 371.5 (24), 345.1 (20).

HRMS (C₅₄H₅₃N₃O₄): Ber.: 807.4036 [*M*⁺]; $\Delta = -0.0021$
 Gef.: 807.4015 [*M*⁺].

C₅₄H₅₃N₃O₄ (807.4): Ber. C 80.27, H 6.61, N 5.20;
 Gef. C 80.27, H 6.60, N 5.01.

5.4.2.17 2-[5-(3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (37)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 129 µmol) (**9**), *tert*-Butylacetylen (27 mg, 0.32 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (15 mg, 13 µmol), CuI (3.2 mg, 17 µmol), PPh₃ (3.4 mg, 13 µmol), THF (5.0 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.30

Ausbeute: 44 mg (47 %) roter Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.3 (w), 2923.1 (w), 2856.0 (w), 1710.5 (m), 1696.3 (m), 1653.4 (s), 1592.6 (s), 1577.0 (m), 1557.9 (w), 1505.9 (w), 1472.1 (m), 1456.8 (w), 1431.8 (m), 1340.8 (s), 1294.6 (m), 1252.1 (s), 1200.9 (m), 1175.5 (m), 1139.6 (w), 1124.6 (w),

1106.7 (w), 1027.4 (w), 965.1 (w), 918.0 (w), 891.8 (w), 849.3 (m), 808.3 (s), 781.2 (w), 743.1 (m), 723.2 (w), 673.9 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.27 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.36 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.83-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.35 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.91 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.63-8.72 ppm (m, 9 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 28.1, 29.2, 30.8, 31.7, 32.4, 54.8, 75.4, 103.4, 123.0, 123.3, 126.2, 126.5, 129.4, 129.8, 131.6, 134.1, 135.1, 140.9, 163.2 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.8 (23200), 490.6 (56800), 527.4 nm (92000).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 543.8 (1.00), 578.4 (0.50), 625.79 nm (0.11).

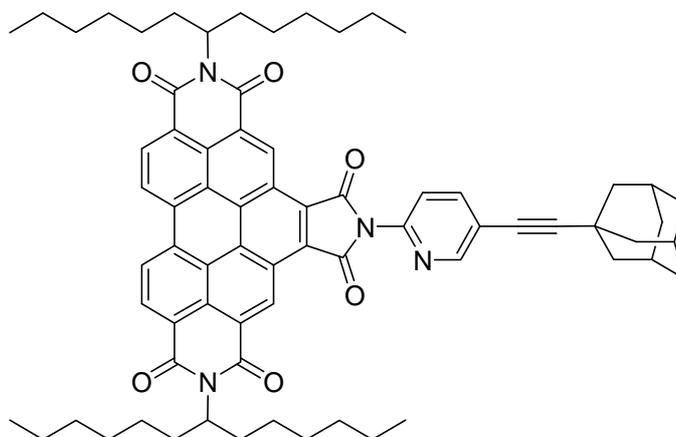
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491\text{nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0117$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB^+): m/z (%): 730.7 (96) [$M^+ + \text{H}$], 729.7 (20) [M^+], 714.7 (13), 548.4 (98), 532.4 (41), 373.3 (100), 345.3 (39).

HRMS ($\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 730.3639 [M^+]; $\Delta = + 0.0006$
Gef.: 730.3645 [M^+].

$\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4$ (729.4): Ber. C 78.98 H 6.49 N 5.76;
Gef. C 78.73 H 6.41 N 5.65.

5.4.2.18 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(5-adamantan-1-ylethinylpyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**38**)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 6 h.

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (100 mg, 95 µmol) (**10**), 1-Ethinyladamantan (148 mg, 0.93 mmol) (**35**), PdCl₂(PPh₃)₂ (11 mg, 10 µmol), CuI (2.2 mg, 13 µmol), PPh₃ (3.0 mg, 10 µmol), THF (4.0 mL), Triethylamin (2.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.60

Ausbeute: 60 mg (58 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.3 (w), 2921.9 (m), 2852.7 (w), 2221.9 (w), 1776.5 (w), 1718.2 (w), 1705.6 (m), 1662.0 (s), 1624.6 (w), 1594.7 (w), 1669.8 (w), 1558.1 (w), 1521.3 (w), 1480.6 (w), 1468.8 (w), 1451.7 (w), 1413.0 (w), 1364.0 (s), 1341.8 (w), 1317.0 (s), 1294.2 (w), 1276.6 (w), 1243.9 (w), 1203.3 (w), 1179.2 (w), 1100.1 (w), 1025.2 (w), 982.1 (w), 964.2 (w), 941.1 (w), 885.7 (w), 845.5 (w), 810.2 (s), 763.9 (m), 724.0 (w), 690.5 (w), 746.1 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.45 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.76 (s, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 1.93-2.00 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.02 (s, 6 H, $3 \times \text{CH}_2$), 2.04 (s, 3 H, $3 \times \text{CH}$), 2.29-2.38 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.25-5.33 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.01 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.73 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.09-9.31 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.38 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 27.9, 29.2, 30.3, 31.8, 32.4, 36.3, 42.6, 55.3, 75.7, 103.3, 121.5, 121.6, 123.2, 123.9, 124.9, 126.9, 127.6, 128.0, 133.1, 140.9, 143.7, 152.1, 166.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 410.9$ (14400), 436.8 (37300), 466.5 nm (58700).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 478.6$ (1.00), 510.9 nm (0.73).

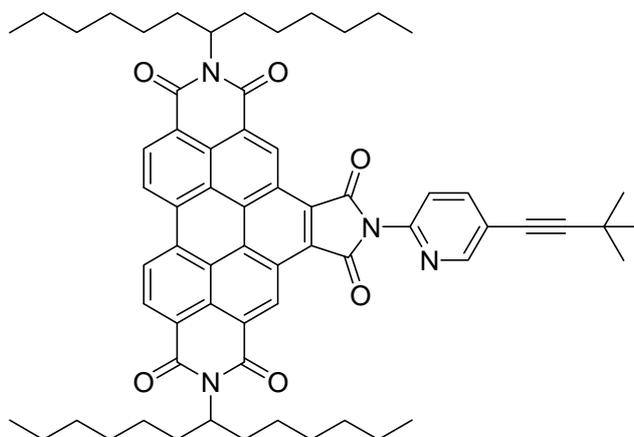
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0063$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.11.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1083.1 (43) [M^+], 901.0 (37), 719.0 (100), 413.0 (13), 279.2 (14).

HRMS ($\text{C}_{71}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_6$): Ber.: 1082.5921 [M^+]; $\Delta = -0.0020$
Gef.: 1082.5901 [M^+].

$\text{C}_{71}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_6$ (1083.4): Ber. C 78.71, H 7.26, N 5.17;
Gef. C 78.48, H 6.99, N 5.13.

5.4.2.19 *N,N''*-Bis-(1-hexylheptyl)-*N'*-[5-(3,3-dimethylbut-1-in-1-yl)pyridin-2-yl]benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (39)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

N,N''-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (100 mg, 95.2 µmol) (**10**), *tert*-Butylacetylen (31 mg, 0.38 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (11 mg, 10 µmol), CuI (2.2 mg, 13 µmol), PPh₃ (3.0 mg, 10 µmol), THF (4.0 mL), Triethylamin (2.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.30

Ausbeute: 45 mg (47 %) gelber Farbstoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.1 (m), 2924.7 (m), 2856.2 (m), 2241.7 (w), 1776.0 (w), 1717.7 (s), 1706.4 (s), 1661.6 (s), 1625.1 (w), 1595.4 (m), 1570.3 (w), 1556.2 (w), 1522.4 (w), 1471.8 (m), 1413.5 (m), 1364.8 (s), 1317.7 (s), 1295.0 (s), 1277.3 (m), 1244.0 (m), 1203.9 (w), 1177.3 (w), 1166.8 (w), 1101.7 (w), 1026.4 (w), 964.3 (w), 940.8 (w), 918.3 (w), 885.4 (w), 845.0 (w), 810.0 (m), 764.0 (m), 746.4 (m), 725.7 (w), 660.0 (w), 698.3 (w), 676.7 (w), 660.0 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.21-1.37 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.39 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.91-2.03 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.26-2.43 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.23-5.36 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.01 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.75 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.17-9.43 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.42 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 28.2, 29.2, 30.8, 31.8, 32.5, 55.3, 75.4, 103.5, 121.5, 123.3, 124.0, 125.0, 127.0, 127.7, 128.1, 133.2, 140.9, 152.0, 166.3$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 379.40 (0.71), 411.00 (0.25), 436.80 (0.65), 467.00 nm (1.00).

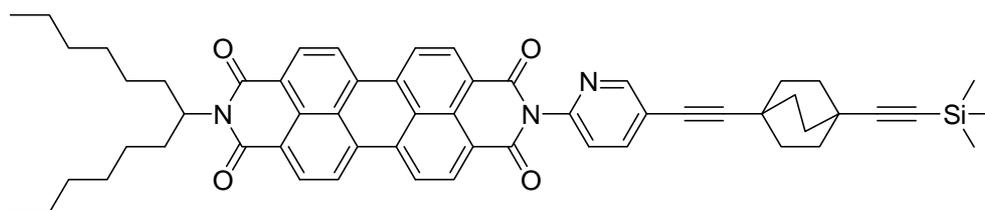
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 477.4 (1.00), 511.6 (0.63), 549.4 nm (0.17).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437\text{nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0118$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.16.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1005.9 (38) [$M^+ + \text{H}$], 1004.9 (16) [M^+], 989.0 (5), 823.7 (25), 641.5 (45), 625.0 (25).

HRMS ($\text{C}_{65}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_6$): Ber.: 1005.5525 [M^+]; $\Delta = + 0.0005$
Gef.: 1005.5530 [M^+].

5.4.2.20 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (49)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (300 mg, 389 μmol) (**9**), (4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)trimethylsilan (128 mg, 555 μmol) (**48**), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (27 mg, 39 μmol), CuI (7.4 mg, 39 μmol), PPh_3 (10 mg, 39 μmol), THF (10 mL), Triethylamin (5.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 100:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 100:1) = 0.25

Ausbeute: 219 mg (64 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921.0 (m), 2855.9 (w), 2225.9 (w), 2163 (w), 1696.8 (m), 1655.9 (s), 1592.7 (s), 1577.7 (m), 1505 (w), 1455.1 (w), 1431.5 (m), 1403.7 (m), 1338.9 (s), 1247.7 (m), 1199.4 (w), 1174.5 (w), 1124.0 (w), 1105.8 (w), 1025.2 (w), 965.2 (w), 965.2 (w), 902.3 (w), 841.6 (s), 808.6 (s), 757.9 (w), 742.8 (s), 725.1 (w), 696.1 (w), 675 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.13 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.80-1.92 (m, 14 H, $\beta\text{-CH}_2$, $6 \times \text{CH}_2$), 2.20-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.36 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.89 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.62-8.73 ppm (m, 9 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.3, 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 30.2, 31.6, 31.7, 31.8, 32.2, 32.4, 54.9, 83.9, 102.1, 113.6, 121.9, 123.1, 123.4, 123.6, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 131.8, 134.3, 135.4, 141.1, 147.2, 152.2, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.8 (19700), 491.0 (53800), 527.4 nm (89500).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 579.1 (0.50), 628.7 nm (0.11).

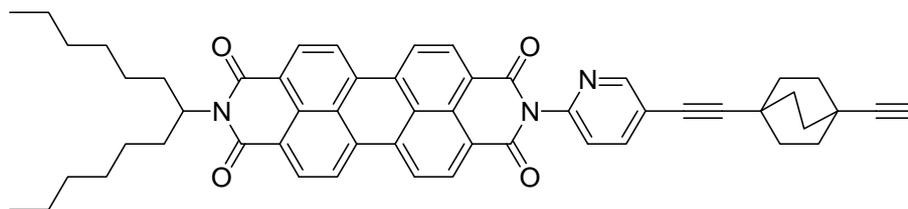
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491 nm / 1 cm} = 0.0197, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 878.6 (71) [M⁺+H], 696.4 (42), 373.2 (35), 307.3 (22).

HRMS (C₅₇H₆₀N₃O₄Si): Ber.: 878.4353 [M⁺+H]; Δ = + 0.0023
Gef.: 878.4376 [M⁺+H].

C₅₇H₅₉N₃O₄Si (877.4): Ber. C 77.96, H 6.77, N 4.78;
Gef. C 77.62, H 6.86, N 4.73.

5.4.2.21 2-[5-(4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (50)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.5:

2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (206 mg, 235 μmol) (**49**), TBAF (0.45 mL, 0.45 mmol, 1 M in THF), THF (18 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.40

Ausbeute: 175 mg (92 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3305.0 (w), 2920.3 (m), 2855.4 (w), 2361.2 (w), 2339.1 (w), 2228.1 (w), 2105.8 (w), 1695.9 (m), 1653.3 (s), 1592.9 (s), 1577.4 (m), 1505.9 (w), 1474.7 (w), 1455.4 (w), 1431.1 (w), 1403.5 (m), 1339.1 (s), 1251.1 (s), 1198.0 (w), 1175.1 (m), 1124.3 (w), 1106.7 (w), 1026.6 (w), 963.6 (w), 846.0 (m), 807.6 (s), 742.0 (s), 694.4 (w), 667.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.94 (m, 14 H, $\beta\text{-CH}_2$, $6 \times \text{CH}_2$), 2.11 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 2.20-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.36 (d, 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.89 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.59-8.72 ppm (m, 9 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.6, 31.7, 32.4, 54.8, 68.2, 91.0, 101.1, 121.8, 123.0, 123.4, 123.5, 126.4, 126.7, 129.5, 129.9, 131.8, 134.2, 135.3, 140.9, 147.4, 152.4, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460.0 (21000), 491.0 (59000), 527.6 nm (98900).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 578.4 (0.50), 627.4 nm (0.11).

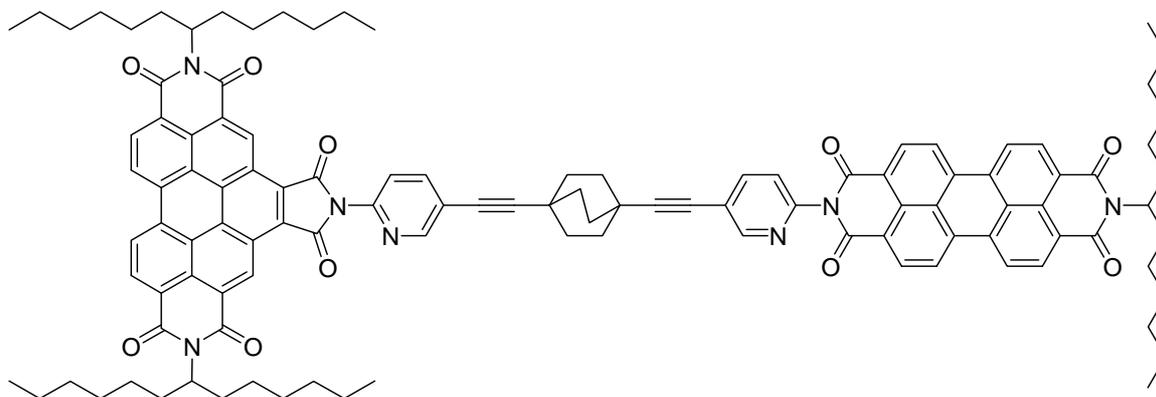
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0136$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB^+): m/z (%): 806.4 (22) [$M^+ + \text{H}$], 624.3 (8), 391.2 (5), 373.2 (7), 345.1 (4).

HRMS ($\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 806.3958 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = + 0.0013$
Gef.: 806.3971 [$M^+ + \text{H}$].

$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4$ (805.4): Ber. C 80.47, H 6.38, N 5.21;
Gef. C 80.30, H 6.36, N 5.16.

5.4.2.22 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethynylbicyclo[2.2.2]octan-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (51)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-[5-(4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (147 mg, 183 µmol) (**50**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (181 mg, 172 µmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (13 mg, 18 µmol), CuI (3.4 mg, 18 µmol), PPh₃ (4.7 mg, 18 µmol), THF (16 mL), Triethylamin (8.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 70:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 60:1) = 0.35

Ausbeute: 178 mg (60 %) orangener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950.1 (w), 2923.1 (m), 2855.2 (w), 2229.1 (w), 1775.1 (w), 1718.5 (w), 1701.9 (m), 1660.3 (s), 1625.9 (w), 1593.7 (m), 1522.1 (w), 1506.0 (w), 1467.5 (w), 1455.4 (w), 1431.3 (w), 1413.4 (w), 1404.3 (w), 1364.5 (m), 1339.5 (s), 1317.5 (s), 1277.9 (w), 1247.6 (m), 1200.4 (w), 1168.0 (w), 1124.2 (w), 1105.6 (w), 1025.0 (w),

964.5 (w), 941.8 (w), 885.9 (w), 874.0 (w), 850.2 (w), 810.0 (s), 765.2 (w), 745.6 (m), 723.4 (w), 697.7 (w), 659.7 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82-0.86 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.20-1.48 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.85-1.93 (m, 2 H, β - CH_2), 1.95-2.05 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.03 (s, 12 H, 6 \times CH_2), 2.20-2.29 (m, 2 H, β - CH_2), 2.30-2.41 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.26-5.35 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.36 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.92 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.02 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.41-8.61 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.73 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.76 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.06-9.23 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.31 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 29.7, 31.7, 31.8, 32.4, 54.9, 55.3, 101.0, 101.2, 121.2, 121.6, 121.7, 122.8, 123.0, 123.5, 123.9, 124.7, 126.1, 126.4, 126.8, 127.5, 127.8, 129.3, 129.7, 131.6, 132.9, 133.9, 134.9, 141.0, 143.9, 147.4, 152.0, 152.3, 163.1, 166.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 411.2 (12500), 437.2 (40600), 466.9 (77000), 491.0 (59000), 527.2 nm (93600).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.1 (1.00), 578.8 (0.50), 627.8 nm (0.12).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 578.8 (0.50), 627.2 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0130$, Referenz: **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

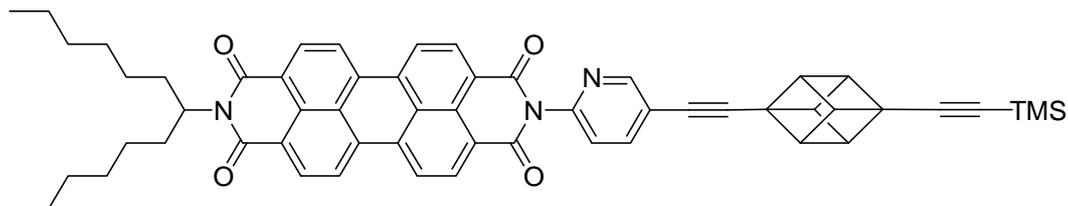
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437\text{nm}/1\text{cm}} = 0.0103$, Referenz: **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 0.96.

MS (FAB^+): m/z (%): 1730.0 (2) [$M^+ + \text{H}$], 1548.1 (1), 1365.6 (1), 1182.5 (1).

HRMS ($\text{C}_{113}\text{H}_{114}\text{N}_7\text{O}_{10}$): Ber.: 1729.8661 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = -0.0028$
Gef.: 1729.8633 [$M^+ + \text{H}$].

C ₁₁₃ H ₁₁₃ N ₇ O ₁₀ (1727.9):	Ber.	C 78.49,	H 6.59,	N 5.67;
	Gef.	C 78.79,	H 6.55,	N 5.45.

5.4.2.23 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(6-trimethylsilanylethynylcuban-3-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (65)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 18 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (134 mg, 173 µmol) (**9**), (4-Ethynylcuban-1-ylethynyl)trimethylsilan (**65**) (46 mg, 0.21 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (12 mg, 17 µmol), CuI (3.2 mg, 17 µmol), PPh₃ (4.5 mg, 17 µmol), THF (5 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (300 × 22 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 40:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.60

Ausbeute: 74 mg (49 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925.6 (m), 2856.4 (w), 2360.5 (m), 2341.3 (w), 2146.4 (w), 1698.3 (w), 1656.9 (s), 1594.3 (s), 1578.3 (m), 1506.6 (w), 1479.9 (w), 1431.7 (w), 1404.4 (w), 1340.2 (s), 1249.3 (s), 1199.9 (w), 1174.7 (m), 1124.1 (w), 1107.8 (w), 1025.5 (w), 965.9 (w), 891.9 (w), 840.7 (s), 808.3 (s), 743.9 (m), 687.1 (w), 667.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.19 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84-1.91 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20-2.28 (m,

2 H, β -CH₂), 4.12-4.19 (m, 6 H, CH_{Cuban}), 5.15-5.21 (m 1 H, N-CH), 7.38 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.91 (dd, ³J(H,H) = 8.1 Hz, ⁴J(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.58-8.71 (m 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.73 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.1, 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.6, 46.3, 46.8, 49.3, 49.4, 54.8, 85.6, 93.4, 94.1, 105.2, 121.6, 123.0, 123.4, 123.6, 126.4, 126.7, 129.5, 129.9, 131.1, 131.8, 131.9, 134.2, 135.3, 140.6, 147.5, 152.1, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 460.6 (17100), 491.2 (46600), 528.2 nm (88000).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 536.3 (1.00), 578.8 (0.50), 626.7 nm (0.11).

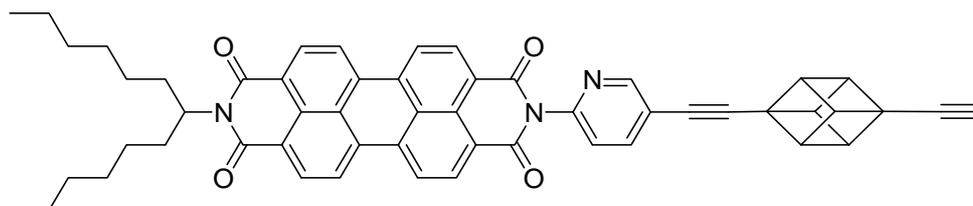
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0124, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 871.9 (32) [M^+], 749.9 (18), 689.8 (20), 567.8 (40), 515.9 (42), 372.9 (100).

HRMS (C₅₇H₅₃N₃O₄Si): Ber.: 872.3884 [M^+]; Δ = + 0.0007
Gef.: 872.3891 [M^+].

C₅₇H₅₃N₃O₄Si (871.4): Ber. C 78.50, H 6.13, N 4.82;
Gef. C 78.16, H 5.97, N 4.80.

.4.2.24 2-[5-(6-Ethynylcuban-3-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (66)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.5:

2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(6-trimethylsilanylethynylcuban-3-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (64 mg, 73 μmol) (**65**), TBAF (0.14 mL, 0.14 mmol, 1 M in THF), THF (5.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (400 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 40:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.55

Ausbeute: 58 mg (98 %) dunkelroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3262.0 (w), 2922.0 (m), 2854.0 (w), 1694.6 (m), 1651.1 (s), 1591.4 (m), 1576.9 (m), 1504.3 (w), 1478.1 (w), 1478.1 (w), 1430.4 (m), 1402.8 (m), 1337.1 (s), 1249.9 (s), 1197.9 (w), 1173.9 (m), 1123.8 (w), 1105.0 (w), 1024.0 (w), 964.9 (w), 849.7 (m), 807.9 (s), 741.4 (s), 665.1 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.82 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 4.11-4.20 (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{Cuban}}$), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.37 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.90 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.62-7.73 ppm (m, 9 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 46.0, 46.4, 48.9, 49.4, 54.8, 77.4, 83.2, 85.7, 93.3, 121.6, 123.1, 123.4, 123.6, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 131.1, 131.8, 134.2, 135.4, 140.6, 147.5, 152.1, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460.6 (19800), 491.2 (51500), 528.0 nm (84000).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.4 (1.00), 578.8 (0.50), 626.6 nm (0.11).

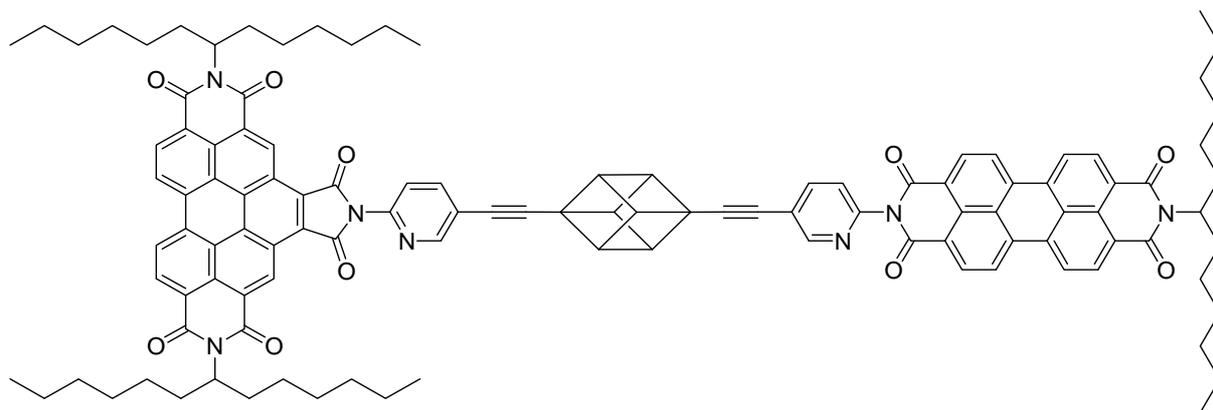
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0134, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 800.5 (20) [*M*⁺], 698.4 (8), 618.3 (14), 568.3 (10), 516.3 (15), 391.2 (20), 373.2 (85), 345.2 (459), 154.2 (100), 136.2 (75).

HRMS (C₅₄H₄₅N₃O₄): Ber.: 800.3488 [*M*⁺]; Δ = + 0.0014
 Gef.: 800.3502 [*M*⁺].

C₅₄H₄₅N₃O₄ (800.0): Ber. C 81.08, H 5.67, N 5.25;
 Gef. C 80.60, H 5.76, N 5.17.

5.4.2.25 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef]diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinylcuban-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'ef]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (67)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 4 h.

2-[5-(6-Ethynylcuban-3-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (48 mg, 60 μmol) (**66**), *N,N*'-Bis(1-hexylheptyl)-*N*'-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (70 mg, 67 μmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (4.9 mg, 7.0 μmol), CuI (1.3 mg, 7.0 μmol), PPh₃ (1.8 mg, 7.0 μmol), THF (6 mL), Triethylamin (3 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (400 × 22 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.65

Ausbeute: 38 mg (37 %) orangener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923.2 (m), 2857.0 (w), 1775.4 (w), 1703.2 (m), 1661.4 (s), 1594.3 (m), 1467.8 (w), 1404.4 (w), 1365.2 (m), 1340.1 (s), 1318.2 (s), 1248.5 (m), 1201.2 (w), 1168.9 (w), 1123.9 (w), 1024.5 (w), 964.9 (w), 942.0 (w), 849.9 (w), 810.2 (s), 765.7 (w), 746.3 (m), 659.7 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80-0.85 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.19-1.47 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.84-1.94 (m, 2 H, β - CH_2), 1.94-2.02 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.20-2.29 (m, 2 H, β - CH_2), 2.29-2.40 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 4.31-4.36 (m, 6 H, 6 \times CH_{Cuban}), 5.12-5.20 (m, 1 H, N-CH), 5.23-5.35 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.31 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.93 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.02 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.33-8.67 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.75 (d, $^2J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.79 (d, $^2J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.07-9.28 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.34 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4, 46.6, 49.6, 54.8, 55.3, 85.9, 93.2, 117.5, 117.6, 121.5, 122.8, 122.9, 123.1, 123.9, 124.8, 125.9, 126.3, 126.8, 127.5, 127.9, 129.2, 131.6, 134.8, 163.1, 166.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 379.2 (0.51), 437.0 (0.49), 466.8 (0.83), 491.0 (0.61), 528.0 nm (1.00).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.1 (1.00), 580.3 nm (0.50).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.0 (1.00), 578.4 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491 nm / 1 cm} = 0.0113, Referenz **C-25** mit Φ = 1.00): 0.95.

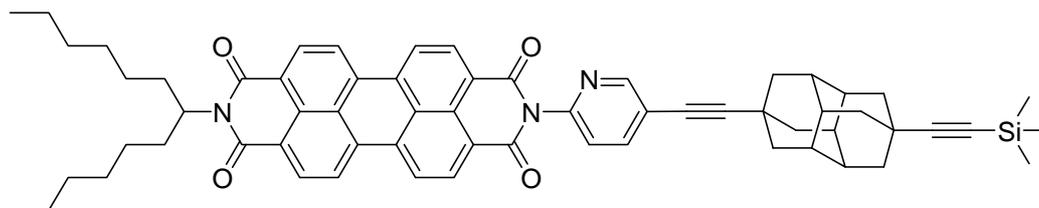
(CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, E_{437 nm / 1 cm} = 0.0091, Referenz **C-25** mit Φ = 1.00): 0.87.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1723.9 (1.3) [M⁺+H], 1176.2 (2.0).

HRMS (C₁₁₃H₁₀₈N₇O₁₀): Ber.: 1723.8190 [M⁺+H]; Δ = + 0.0099

Gef.: 1723.8289 [M⁺+H].

5.4.2.26 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethinyldiamantan-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (72)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (193 mg, 250 μmol) (**9**), (4-Ethinyldiamantan-9-ylethynyl)trimethylsilan (83 mg, 0.27 mmol) (**71**), PdCl₂(PPh₃)₂ (18 mg, 25 μmol), CuI (4.8 mg, 25 μmol), PPh₃ (6.6 mg, 25 μmol), THF (5.0 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 100:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 100:1) = 0.25

Ausbeute: 156 mg (65 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918.4 (m), 2853.3 (w), 1361.8 (w), 2338.7 (w), 2219.9 (w), 2151.0 (w), 1708.9 (w), 1696.8 (m), 1656.3 (s), 1593.3 (s), 1578.0 (w), 1505.9 (w), 1460.8 (w), 1431.6 (w), 1403.7 (m), 1339.6 (s), 1247.9 (s), 1199.5 (w), 1175.2 (w), 1147.7 (w), 1124.4 (w), 1106.5 (w), 1046.6 (w), 1026.7 (w), 964.2 (w), 887.9 (w), 840.0 (s), 808.0 (s), 775.6 (w), 757.1 (w), 742.3 (s), 695.7 (w), 667.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.15 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.19-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.81-2.00 (m, 20 H, $6 \times \text{CH}_2$, $6 \times \text{CH}$, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.36 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.91 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.57-8.71 ppm (m, 9 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.4, 14.0, 22.6, 26.9, 28.3, 28.4, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 36.1, 42.8, 43.0, 54.8, 76.1, 82.6, 102.3, 114.9, 122.0, 123.0, 123.3, 123.4, 126.3, 126.6, 129.5, 129.9, 131.1, 131.7, 131.8, 134.2, 135.2, 140.9, 147.2, 152.5, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.8 (19900), 491.0 (51300), 528.1 nm (75400).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 578.4 (0.50), 626.4 nm (0.11).

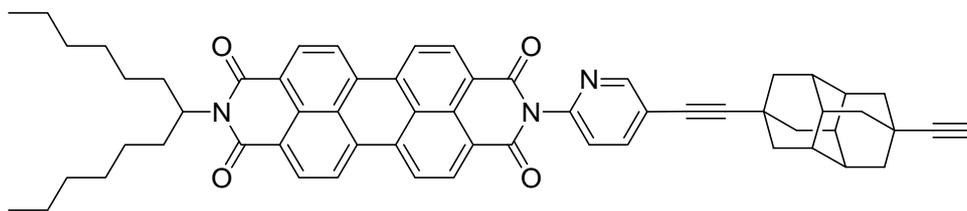
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0139$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 956.6 (69) [$M^+ + \text{H}$], 774.4 (40), 373.2 (45), 154.2 (100).

HRMS ($\text{C}_{63}\text{H}_{66}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$): Ber.: 956.4823 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = + 0.0018$
Gef.: 956.4841 [$M^+ + \text{H}$].

$\text{C}_{63}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (955.5): Ber. C 79.13, H 6.85, N 4.39;
Gef. C 79.44, H 6.68, N 4.58.

5.4.2.27 2-[5-(4-Ethinyldiamantan-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (73)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.5:

2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(4-trimethylsilanylethinyldiamantan-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (138 mg, 144 μmol) (**72**), TBAF (0.28 mL, 0.28 mmol, 1 M in THF), THF (11 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.20

Ausbeute: 125 mg (98 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3304.1 (w), 2952.3 (w), 2919.6 (m), 1884.9 (w), 2852.1 (w), 2220.3 (w), 1711.9 (m), 1699.1 (m), 1673.8 (w), 1660.3 (s), 1594.7 (s), 1578.4 (w), 1562.9 (w), 1506.1 (w), 1478.8 (w), 1470.7 (w), 1461.2 (w), 1431.6 (w), 1404.4 (w), 1367.1 (w), 1339.2 (s), 1290.3 (w), 1282.3 (w), 1255.4 (m), 1197.6 (w), 1174.5 (w), 1139.6 (w), 1123.9 (w), 1107.2 (w), 1047.1 (w), 1025.1 (w), 963.2 (w), 850.1 (m), 808.1 (m), 775.2 (w), 741.4 (m), 717.1 (w), 696.4 (w), 665.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.81-2.01 (m, 20 H, $6 \times \text{CH}_2$, $6 \times \text{CH}$, $\beta\text{-CH}_2$), 2.12 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 2.20-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.37 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.92 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.51-8.75 ppm (m, 9 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 27.4, 28.4, 29.2, 31.8, 32.4, 36.1, 42.8, 43.0, 54.8, 67.1, 76.1, 92.2, 102.2, 121.2, 121.9, 123.0, 123.3, 123.5, 126.3, 126.6, 129.4, 129.9, 131.7, 134.1, 135.2, 141.0, 147.2, 152.5, 163.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460.0 (17500), 491.0 (51500), 527.6 nm (86700).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 579.4 (0.51), 626.5 nm (0.12).

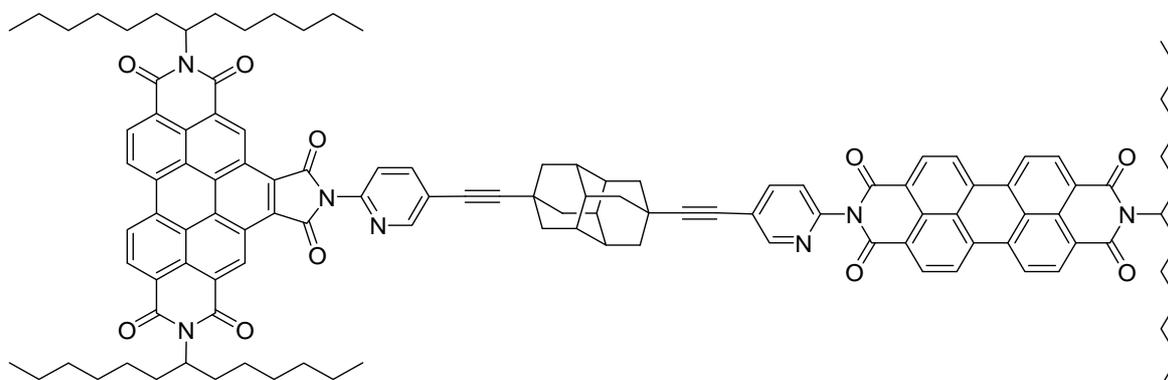
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0218$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 884.7 (45) [$M^+ + H$], 702.5 (23), 373.3 (60), 345.3 (30).

HRMS ($\text{C}_{60}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 884.4405 [$M^+ + H$]; $\Delta = + 0.0011$
 Gef.: 884.4416 [$M^+ + H$].

$\text{C}_{60}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_4$ (883.4): Ber. C 81.51, H 6.50, N 4.75;
 Gef. C 81.28, H 6.42, N 4.66.

5.4.2.28 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-4-ethinyldiamantan-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)hexon (74)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-[5-(4-Ethinyldiamantan-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*,6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (104 mg, 118 µmol) (**73**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (117 mg, 111 µmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (8.4 mg, 12 µmol), CuI (2.3 mg, 12 µmol), PPh₃ (3.1 mg, 12 µmol), THF (11 mL), Triethylamin (5.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.50

Ausbeute: 77 mg (38 %) orangener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.3 (m), 2922.1 (m), 2855.2 (m), 2222.2 (w), 1777.7 (w), 1722.4 (w), 1704.1 (m), 1660.2 (s), 1627.2 (w), 1594.2 (m), 1551.6 (w), 1529.7 (w), 1512.3 (w), 1502.4 (w), 1480.6 (w), 1462.1 (m), 1442.9 (w), 1431.0 (w), 1404.7 (w), 1365.7 (m), 1340.3 (s), 1318.0 (s), 1294.2 (w), 1280.3 (w), 1247.8 (m), 1201.1 (w), 1168.5 (w), 1124.6 (w), 1103.9 (w), 1046.4 (w), 1024.6 (w), 965.8 (m), 939.4 (w), 879.9 (w), 849.7 (m), 810.2 (s), 765.8 (m), 746.0 (m), 723.3 (w), 659.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.80-0.86 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.21-1.47 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.85-1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 1.95 (bs, 6 H, 6 × CH), 1.95-2.02 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.06 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 12 H, 6 × CH₂), 2.21-2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 2.31-2.40 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.15-5.22 (m, 1 H, N-CH), 5.27-5.34 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.37 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.74 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.95 (dd, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.04 (dd, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.46-8.66 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 8.74 (d, ⁴*J*(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.77 (d, ⁴*J*(H,H) = 2.1 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 9.08-9.30 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.37 ppm (s, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.1, 22.6, 27.0, 28.4, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 36.1, 42.9, 54.9, 55.3, 76.2, 102.2, 102.4, 121.5, 121.6, 122.0, 122.9, 123.0, 123.2, 123.5, 124.0, 124.8, 126.5, 126.9, 127.6, 127.9, 131.6, 133.0, 134.0, 135.1, 141.0, 143.8, 147.3, 152.1, 152.4, 163.2, 166.2$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 410.2 (20800), 436.6 (42600), 466.6 (71400), 490.6 (54800), 527.2 nm (89100).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 578.0 nm (0.50).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 578.1 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0123$, Referenz **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

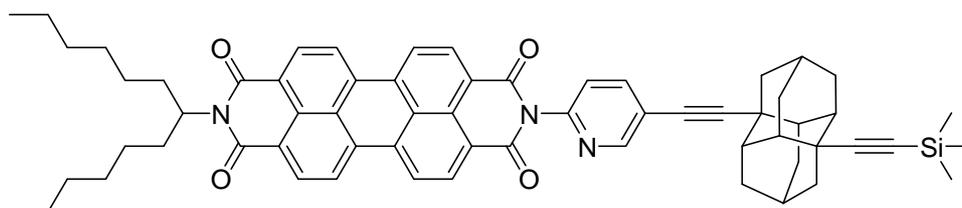
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0097$, Referenz **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 0.95.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1806.9 (2) [$M^+ + H$], 1624.6 (1), 1444.0 (1), 1260.8 (1).

HRMS ($\text{C}_{119}\text{H}_{120}\text{N}_7\text{O}_{10}$): Ber.: 1807.9130 [$M^+ + H$]; $\Delta = + 0.0063$
 Gef.: 1807.9193 [$M^+ + H$].

$\text{C}_{119}\text{H}_{119}\text{N}_7\text{O}_{10}$ (1805.9): Ber. C 79.09, H 6.64, N 5.43;
 Gef. C 78.82, H 6.66, N 5.28.

5.4.2.29 2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(1-trimethylsilanylethinyldiamantan-6-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (79)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (233 mg, 300 μmol) (**9**), (1-Ethinyldiamantan-6-ylethynyl)trimethylsilan (160 mg, 519 μmol) (**78**), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (22 mg, 30 μmol), CuI (6.0 mg, 30 μmol), PPh_3 (9.0 mg, 30 μmol), THF (6.0 mL), Triethylamin (3.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.50

Ausbeute: 160 mg (57 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3304.0 (w), 3062.4 (w), 2918.9 (m), 2852.5 (m), 2224.0 (w), 2155.0 (w), 1708.0 (m), 1696.7 (m), 1656.0 (s), 1593.3 (s), 1578.0 (m), 1506.0 (w), 1477.0 (w), 1461.0 (w), 1431.7 (m), 1403.5 (m), 1340.5 (s), 1299.2 (w), 1251.1 (m), 1199.7 (w), 1174.5 (m), 1138.8 (w), 1124.2 (w), 1106.5 (w), 1095.1 (w), 1064.1 (w), 1045.1 (w), 1026.0 (w), 1013.6 (w), 964.9 (w), 944.4 (w), 904.1 (w), 845.9 (m), 808.0 (s), 758.7 (w), 742.8 (s), 726.0 (w), 697.0 (w), 666.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.15 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.55-1.66 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Diamantan}}$), 1.83-1.99 (m, 12 H, $2 \times \text{CH}_2_{\text{Diamantan}}$, $6 \times \text{CH}_{\text{Diamantan}}$, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.30-2.36 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Diamantan}}$), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.37 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.91-7.93 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.53-8.68 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.71-8.72 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.3, 14.0, 22.6, 26.0, 26.1, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3, 33.9, 34.0, 34.3, 35.6, 36.4, 36.5, 40.5, 40.6, 43.8, 43.9, 44.1, 54.8, 78.5, 85.6, 101.6, 113.8, 122.1, 123.0, 123.3, 123.6, 124.2, 126.3, 126.5, 129.4, 129.8, 131.0, 131.7, 131.8, 134.1, 135.2, 141.1, 147.1, 152.2, 163.2, 163.4, 164.5 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459.8 (24900), 491.2 (60000), 527.6 nm (96700).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 578.2 (0.50), 628.3 nm (0.11).

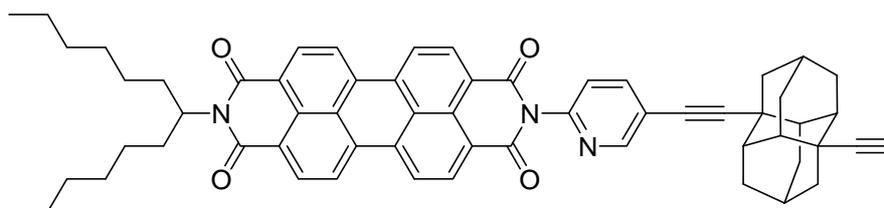
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0133, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 955.3 (10) [M^+], 883.2 (15), 773.0 (20), 701.0 (33), 373.0 (21).

HRMS (C₆₃H₆₅N₃O₄Si): Ber.: 955.4744 [M^+]; Δ = - 0.0020
Gef.: 955.4724 [M^+].

C₆₃H₆₅N₃O₄Si (956.3): Ber. C 79.13 H 6.85 N 4.39;
Gef. C 79.36 H 6.57 N 4.48.

5.4.2.30 2-[5-(1-Ethinyldiamantan-6-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (80)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.5:

2-(1-Hexylheptyl)-9-[5-(1-trimethylsilanylethinyldiamantan-6-ylethynyl)pyridin-2-yl]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (144 mg, 151 μmol) (**79**), TBAF (0.26 mL, 0.26 mmol, 1 M in THF), THF (10 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.57

Ausbeute: 114 mg (85 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 231 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3306.5 (w), 2919.3 (m), 2853.9 (m), 2361.9 (w), 2338.1 (w), 2223.6 (w), 2154.7 (w), 1708.9 (m), 1696.7 (m), 1656.0 (s), 1593.8 (s), 1578.2 (m), 1506.1 (w), 1477.1 (w), 1461.7 (w), 1432.3 (m), 1403.9 (m), 1340.7 (s), 1300.5 (w), 1252.9 (m), 1200.1 (w), 1175.4 (m), 1139.6 (w), 1124.7 (w), 1107.2 (w), 1096.0 (w), 1064.4 (w), 1045.6 (w), 1026.1 (w), 964.7 (w), 923.5 (w), 847.4 (m), 808.0 (s), 743.5 (s), 697.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.56- 1.66 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Diamantan}}$), 1.82-1.99 (m, 12 H, $2 \times \text{CH}_2$ Diamantan, $6 \times \text{CH}_{\text{Diamantan}, \beta\text{-CH}_2}$), 2.18-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 2.30-2.37 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Diamantan}}$), 5.13-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.36 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.91 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.57-8.69 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.71 ppm (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.0, 26.1, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 34.0, 34.3, 35.6, 36.5, 40.5, 40.6, 43.8, 44.1, 54.8, 69.7, 78.6, 90.9, 101.5, 122.0, 123.0, 123.3, 123.5, 126.4, 126.7, 129.5, 129.9, 131.7, 134.2, 135.3, 140.9, 147.2, 152.3, 163.3 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.8 (19800), 491.2 (53100), 527.6 nm (87700).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.1 (1.00), 578.7 (0.50), 627.8 nm (0.11).

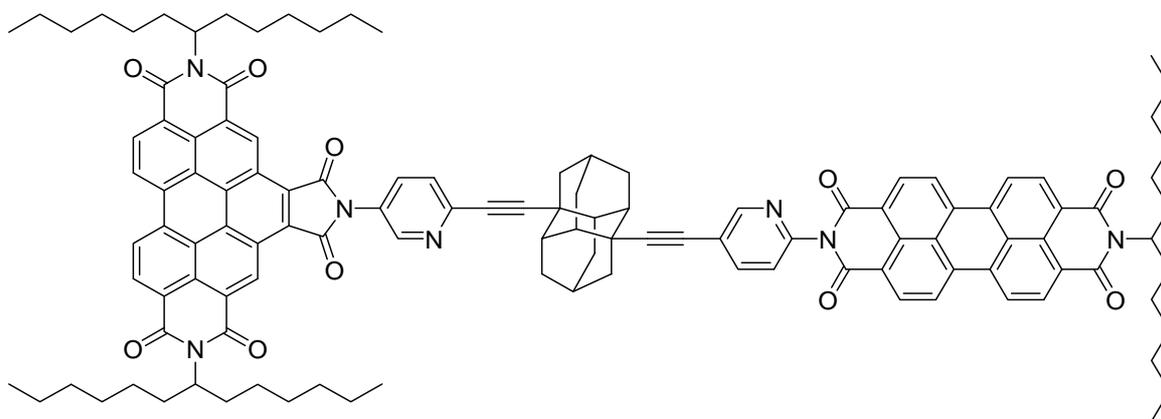
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0129$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI) m/z (%): 883.3 (45) [M^+], 701.1 (79), 390.0 (25), 44.0 (100).

HRMS ($\text{C}_{60}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 883.4349 [M^+]; $\Delta = - 0.0006$
 Gef.: 883.4343 [M^+].

C ₆₀ H ₅₇ N ₃ O ₄ (884.1):	Ber.	C 81.51	H 6.50	N 4.75;
	Gef.	C 80.99	H 6.54	N 4.68.

5.4.2.31 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinyldiamantan-6-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (81)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-[5-(1-Ethinyldiamantan-6-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (90 mg, 0.10 mmol) (**80**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (118 mg, 112 μmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (7.2 mg, 10 μmol), CuI (1.9 mg, 10 μmol), PPh₃ (2.7 mg, 10 μmol), THF (7.0 mL), Triethylamin (3.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: CHCl₃/EtOH 100:1

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 100:1) = 0.60

Ausbeute: 85 mg (46 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.7 (m), 2854.8 (m), 2361.9 (w), 2337.0 (w), 2154.2 (w), 1772.2 (w), 1702.9 (s), 1661.6 (s), 1594.5 (m), 1579.0 (w), 1521.4 (w), 1506.0 (w), 1469.5 (m), 1431.0 (w), 1404.3 (m), 1365.4 (s), 1341.0 (s), 1318.4 (s), 1278.0 (m), 1249.1 (m), 1200.9 (w), 1171.5 (m), 1124.0 (w), 1095.8 (w), 1045.4 (w), 1025.5 (w), 965.4 (w), 942.1 (w), 885.9 (w), 849.2 (m), 810.1 (s), 765.0 (m), 745.9 (s), 696.4 (w), 659.9.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.78-0.90 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.17-1.46 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.9$ Hz, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Diamantan}}$) 1.84-1.91 (m, 2 H, β - CH_2), 1.93-2.00 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.04 (m, 6 H, 2 \times CH_2 Diamantan, 2 \times $\text{CH}_{\text{Diamantan}}$), 2.08 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Diamantan}}$), 2.20-2.28 (m, 2 H, β - CH_2), 2.28-2.39 (4 H, 2 \times β - CH_2), 2.39-2.46 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Diamantan}}$), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 5.26-5.33 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.95 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.04 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.56-8.70 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.75 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.78 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.12-9.36 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.45 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.0, 26.9, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 34.4, 36.6, 40.6, 43.8, 54.8, 55.3, 78.7, 101.9, 121.5, 123.0, 123.1, 123.3, 123.5, 124.0, 125.0, 127.0, 127.7, 128.1, 129.4, 131.7, 133.2, 134.2, 135.2, 140.9, 147.3, 152.1, 152.4, 163.3, 166.3 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 410.4 (15220), 437.2 (39500), 466.6 (71700), 491.0 (52000), 527.8 nm (86600).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 579.3 (0.50), 628.1 nm (0.12).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 578.2 (0.49), 629.8 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0093$, Referenz: **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

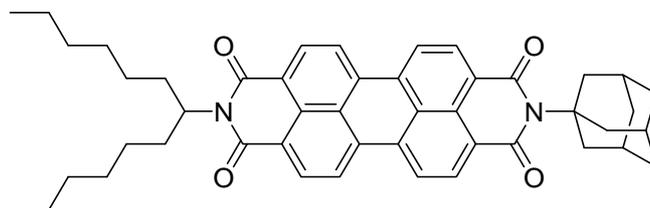
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0072$, Referenz: **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 0.98.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1807.3 (4) [M^+], 1624.8 (2), 1442.7 (2), 1260.6 (3).

HRMS (C₁₁₉H₁₂₀N₇O₁₀): Ber.: 1806.8950 [$M^+ + H$]; $\Delta = -0.0016$
 Gef.: 1806.8934 [$M^+ + H$].

C₁₁₉H₁₁₉N₇O₁₀ (1807.3): Ber. C 79.09 H 6.64 N 5.43;
 Gef. C 78.83 H 6.92 N 5.04.

5.4.2.32 2-Adamantan-1-yl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (82)



1-Adamantylamin (750 mg, 4.97 mmol) wurde vorgelegt und geschmolzen. Zur Schmelze wurde 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 175 μ mol) (**5**) zugegeben und 1 h bei 230 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Substanz in CHCl₃ aufgenommen, auf wässrige Salzsäure (100 mL, 2 M) gegeben und gerührt. Die organische Phase wurde zweimal mit H₂O (50 mL) sowie einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Isohexan/Chloroform 2:8

R_f -Wert (*i*-Hex/CHCl₃ 2:8) = 0.50

Ausbeute: 65 mg (54 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2914.8 (m), 2850.9 (w), 1693.2 (s), 1653.1 (s), 1593.5 (m), 1576.3 (w), 1503.8 (w), 1483.2 (w), 1454.7 (w), 1432.1 (w), 1404.8 (m), 1375.1 (w), 1332.2 (s), 1303.0 (m), 1281.3 (w), 1246.9 (m), 1203.9 (w), 1174.5 (w), 1163.1 (m), 1123.8 (w),

1104.0 (w), 1049.0 (w), 981.8 (w), 848.8 (m), 808.1 (s), 763.8 (w), 750.7 (m), 728.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.19-1.38 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.73 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 12.1 Hz, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 1.84-1.91 (m, 5 H, $\beta\text{-CH}_2$, $3 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 2.22-2.29 (m, 5 H, $\beta\text{-CH}_2$, $3 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 2.65 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 2.7 Hz, 6 H, $3 \times \text{CH}_2_{\text{Ad}}$), 5.15- 5.20 (m, 1 H, N-CH), 8.31-8.63 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 30.6, 31.8, 32.4, 36.5, 40.1, 50.7, 54.8, 65.0, 122.4, 122.9, 125.7, 126.0, 126.3, 129.5, 130.0, 133.4, 163.5, 164.6, 165.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 457.0 (18000), 487.4 (48800), 523.8 nm (79000).

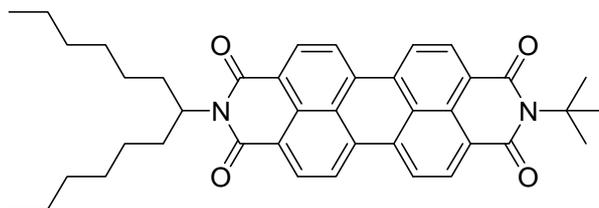
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 488 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 532.8 (1.00), 575.4 (0.52), 622.5 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0143, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 707.6 (43) [$M^+ + \text{H}$], 706.6 (100) [M^+], 524.2 (30), 390.1 (24).

HRMS ($\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 706.3771 [M^+]; Δ = + 0.0012
Gef.: 706.3783 [M^+].

$\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$ (706.9): Ber. C 79.85, H 7.13, N 3.96;
Gef. C 79.89, H 7.15, N 3.86.

5.4.2.33 2-tert-Butyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (83)


9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (50 mg, 87 μmol) (**5**), wurde in Imidazol (60 mg, 0.87 mmol) bei 150 °C gelöst und mit *tert*-Butylamin (64 mg, 0.87 mmol) versetzt. Nach 20 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl_3 (25 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 25 mL) sowie H_2O (2×25 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.50

Ausbeute: 8 mg (15 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.2 (w), 2924.7 (m), 2856.0 (w), 1696.6 (m), 1645.7 (s), 1594.2 (m), 1576.6 (w), 1504.0 (w), 1484.5 (w), 1460.5 (m), 1434.2 (w), 1405.2 (m), 1331.9 (s), 1258.5 (m), 1248.2 (w), 1204.4 (w), 1176.2 (w), 1165.0 (m), 1122.4 (m), 1029.6 (w), 959.2 (w), 847.8 (m), 808.2 (s), 798.6 (w), 772.2 (w), 742.4 (s), 725.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.82 (s, 9 H, $3 \times \text{CH}_3$), 1.82-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.20 (m, 1 H, C-NH), 8.48-8.69 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 29.8, 31.7, 32.4, 54.7, 61.7, 122.7, 123.0, 125.8, 126.1, 126.5, 128.7, 129.6, 130.4, 133.8, 134.6, 165.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 456.6 (20800), 486.8 (50800), 523.0 nm (80400).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 487 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 531.6 (1.00), 573.4 (0.51), 620.6 nm (0.12).

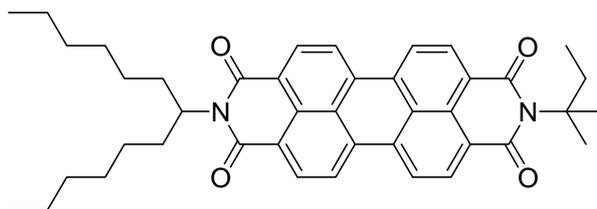
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 487 nm, $E_{487 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0137, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 628.4 (12) [M^+], 572.3 (17), 446.1 (8), 390.1 (100), 345.1 (6).

HRMS (C₄₁H₄₄N₂O₄): Ber.: 628.3301 [M^+]; Δ = - 0.0008
Gef.: 628.3293 [M^+].

C₄₁H₄₄N₂O₄ (628.3): Ber. C 78.31, H 7.05, N 4.46;
Gef. C 77.92, H 6.98, N 4.44.

5.4.2.34 2-*tert*-Pentyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (92)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 175 μmol) (**5**), wurde in Imidazol (179 mg, 2.63 mmol) bei 150 °C gelöst und mit *tert*-Pentylamin (152 mg, 1.75 mmol) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H₂O (2 \times 50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.45

Ausbeute: 10 mg (9 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 231 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.9 (w), 2922.8 (m), 2854.4 (w), 1695.7 (m), 1648.3 (s), 1594.4 (m), 1577.4 (m), 1505.5 (w), 1482.6 (w), 1459.6 (m), 1434.7 (w), 1405.9 (m), 1363.9 (w), 1332.1 (s), 1295.3 (w), 1249.1 (m), 1205.3 (w), 1163.9 (m), 1122.0 (m), 1109.4 (w), 1063.6 (w), 1008.7 (w), 959.4 (w), 853.1 (m), 808.1 (s), 764.1 (w), 740.0 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3), 1.17-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.79 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.82-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.30 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$, CH_2), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 8.46-8.68 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9.0, 14.0, 22.6, 26.9, 28.2, 29.2, 31.7, 32.4, 33.9, 54.7, 65.1, 122.7, 123.0, 125.7, 126.1, 126.5, 128.7, 129.6, 130.3, 131.1, 131.8, 133.8, 134.6, 163.6, 164.7, 165.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 456.2 (17800), 487.0 (48900), 523.2 nm (79800).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 487$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 531.2 (1.00), 574.3 (0.51), 620.4 nm (0.12).

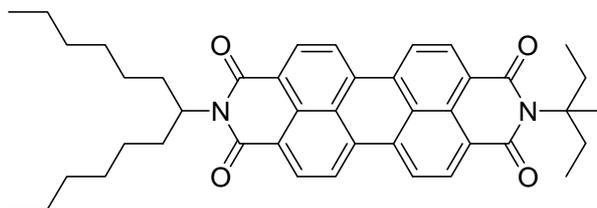
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 487$ nm, $E_{487 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0097$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB $^-$): m/z (%): 642.3 (100) [M], 572.2 (21), 459.1 (25), 306.1 (80).

HRMS ($\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 642.3458 [M]; $\Delta = + 0.0003$
Gef.: 642.3461 [M].

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ (642.4): Ber. C 78.47, H 7.21, N 4.36;
Gef. C 78.19, H 7.20, N 4.28.

5.4.2.35 2-(1-Ethyl-1-methylpropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (93)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 175 μ mol) (**5**), wurde in Imidazol (179 mg, 2.63 mmol) bei 150 °C gelöst und mit 1-Ethyl-1-methylpropylamin (178 mg, 1.75 mmol) (**88**) versetzt. Nach 20 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl_3 (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H_2O (2×50 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.55

Ausbeute: 5 mg (5 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 210 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.8 (w), 2925.9 (m), 2856.3 (w), 1695.0 (m), 1648.1 (s), 1595.7 (m), 1577.8 (w), 1505.1 (w), 1456.1 (w), 1433.9 (w), 1405.8 (m), 1386.4 (w), 1339.7 (s), 1329.4 (s), 1249.5 (m), 1206.4 (w), 1177.4 (w), 1163.9 (m), 1145.0 (w), 1124.9 (w), 1110.3 (w), 1057.9 (w), 964.1 (w), 852.7 (m), 809.4 (s), 751.3 (m), 730.4 (m), 654.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.91 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.74-1.88 (m, 7 H, CH_3 , $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.69-2.77 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 8.51-8.71 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 8.9, 14.0, 22.6, 25.9, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 32.6, 54.7, 68.9, 122.7, 123.1, 125.6, 126.2, 126.6, 128.9, 129.7, 130.5, 133.9, 134.7, 165.5$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 456.8 (0.26), 487.4 (0.63), 523.8 nm (1.00).

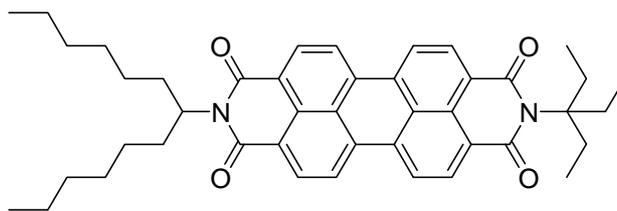
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 487$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 532.2 (1.00), 575.6 (0.51), 625.1 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 487$ nm, $E_{487 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0143$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 656.4 (2) [M^+], 627.3 (2), 572.1 (24), 390.1 (100), 373.1 (7), 345.1 (9).

HRMS ($\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 656.3608 [M^+]; $\Delta = -0.0016$
 Gef.: 656.3592 [M^+].

5.4.2.36 2-(1,1-Diethylpropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (94)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (200 mg, 350 μmol) (**5**), wurde in Imidazol (179 mg, 2.63 mmol) bei 150 °C gelöst und mit 1,1-Diethylpropylamin (402 mg, 3.50 mmol) (**89**) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl_3 (100 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 100 mL) sowie H_2O (2×50 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.50

Ausbeute: 4 mg (2 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 192 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.6 (w), 2924.5 (m), 2855.3 (w), 1695.5 (s), 1650.9 (s), 1594.6 (m), 1577.6 (m), 1505.1 (w), 1458.0 (m), 1406.0 (m), 1324.4 (s), 1247.3 (m), 1203.5 (w), 1162.9 (w), 1139.0 (w), 1118.3 (w), 1067.7 (w), 961.5 (w), 921.4 (w), 850.9 (m), 809.3 (s), 748.0 (m), 724.0 (w), 701.6 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 0.91 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 9 H, 3 × CH_3), 1.67-1.36 (m, 16 H, 8 × CH_2), 1.81-1.88 (m, 2 H, β - CH_2), 2.19-2.27 (m, 2 H, β - CH_2), 2.31 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 6 H, 3 × CH_2), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 8.51-8.70 ppm (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9.3, 14.0, 22.6, 26.9, 28.1, 29.2, 31.7, 32.4, 54.7, 73.6, 122.7, 123.0, 123.1, 125.9, 126.2, 126.6, 128.9, 1297, 130.4, 130.4, 133.9, 163.9, 164.7, 166.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 457.0 (0.22), 487.6 (0.61), 523.4 nm (1.00).

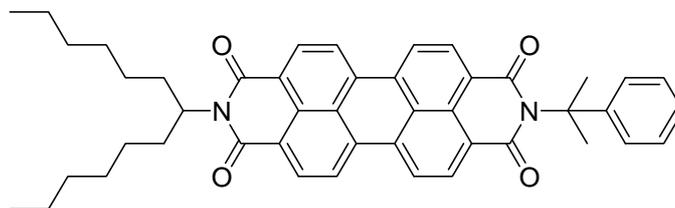
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 531.0 (1.00), 573.7 (0.52), 621.6 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm, $E_{487 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0168, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁻): m/z (%): 670.3 (100) [M], 572.2 (23), 459.1 (12), 306.1 (60).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 670.3771 [M]; Δ = + 0.0021
 Gef.: 670.3792 [M].

5.4.2.37 2-Cumyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (95)



Cumylamin (1.0 mL, 6.96 mmol) wurde auf 150 °C gebracht und mit 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 175 μ mol) (**5**) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl_3 (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H_2O (2×50 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (CHCl_3) = 0.40

Ausbeute: 44 mg (36 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 176 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920.4 (m), 2852.0 (m), 1695.9 (s), 1652.9 (s), 1592.6 (s), 1575.9 (m), 1558.7 (w), 1539.1 (w), 1505.8 (w), 1495.7 (w), 1456.4 (w), 1436.1 (w), 1404.4 (m), 1382.4 (w), 1365.1 (w), 1351.8 (w), 1329 (s), 1246.7 (m), 1201.9 (w), 1158.8 (m), 1121.8 (m), 1096.7 (w), 1075.7 (w), 1030.1 (w), 960.3 (w), 903.0 (w), 849.1 (m), 807.9 (s), 789.6 (w), 764.9 (w), 748.9 (m), 733.5 (w), 696.1 (m), 621.3 (w), 609.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.13 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.20-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.18-7.21 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.28-7.31 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.34-7.36 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.45-8.69 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.4, 30.9, 31.7, 32.4, 54.7, 65.4, 122.8, 123.0, 123.2, 125.2, 125.9, 126.2, 126.5, 128.4, 128.9, 129.6, 130.8, 134.1, 134.5, 149.4, 164.7$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 457.6 (19000), 488.0 (51200), 525.1 \text{ nm} (84500)$.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 532.8 (1.00), 574.0 (0.50), 622.5 \text{ nm} (0.12)$.

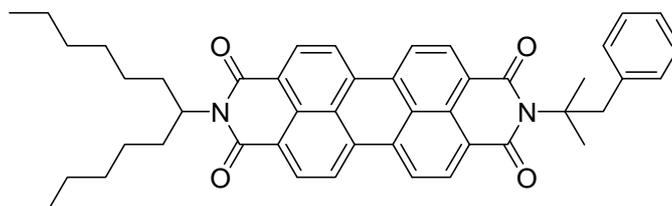
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0071$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.13.

MS (FAB⁺): m/z (%): 691.4 (4) [$M^+ + H$], 573.3 (8), 391.1 (5).

HRMS ($\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 691.3535 [$M^+ + H$]; $\Delta = -0.0013$
Gef.: 691.3522 [$M^+ + H$].

$\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ (690.3): Ber. C 79.97, H 6.71, N 4.05;
Gef. C 79.72, H 6.52, N 4.03.

5.4.2.38 2-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (96)



Phentermin (1.0 mL, 6.31 mmol) (**91**) wurde auf 150 °C gebracht und mit 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 175 μmol) (**5**) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl_3 (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H_2O ($2 \times 50 \text{ mL}$) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (CHCl₃) = 0.50

Ausbeute: 8 mg (7 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 187 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.2 (w), 2924.7 (m), 2855.8 (w), 1697.4 (m), 1655.1 (s), 1595.0 (m), 1577.7 (m), 1479.7 (w), 1454.8 (w), 1433.8 (w), 1405.8 (m), 1248.8 (w), 1204.0 (w), 1173.5 (w), 1142.0 (w), 1123.7 (w), 1107.9 (w), 1064.8 (w), 1031.9 (w), 968.9 (w), 849.9 (m), 808.9 (s), 748.2 (m), 732.6 (w), 702.0 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.84 (s, 6 H, 2 × CH₃), 1.84-1.91 (m, 2 H, β -CH₂), 2.22-2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 3.58 (s, 2 H, CH₂), 5.16.5.22 (m, 1 H, N-CH), 7.16-7.19 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.21-7.24 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.28-7.31 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.47-8.69 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{perylene}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 28.8, 29.2, 31.8, 32.4, 45.0, 54.8, 65.0, 122.7, 123.0, 125.7, 126.1, 126.4, 126.5, 127.9, 128.7, 129.6, 130.5, 130.7, 131.1, 131.8, 133.9, 134.6, 138.0, 165.3 ppm.

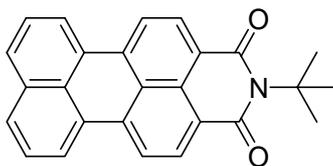
UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 457.0 (0.23), 487.6 (0.62), 523.8 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 488 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 531.9 (1.00), 575.4 (0.50), 621.0 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 488 nm, $E_{488 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0101, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.92.

MS (FAB⁻): m/z (%): 704.5 (100) [M^-], 572.4 (40), 389.2 (12).

HRMS (C₄₇H₄₈N₂O₄): Ber.: 704.3614 [M^-]; Δ = - 0.0026
Gef.: 704.3588 [M^-].

5.4.2.39 N-(tert-Butyl)perylene-3,4-dicarboximid (97)

Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (50 mg, 0.16 mmol), wurde in Imidazol (0.11 g, 1.6 mmol) bei 150 °C gelöst und mit *tert*-Butylamin (0.12 g, 1.6 mmol) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in wenig Ethanol suspendiert und auf wässrige Salzsäure (50 mL, 2 M) gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 80:1) = 0.50

Ausbeute: 3 mg (5 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2973.1 (w), 2919.4 (m), 2849.9 (w), 1920.3 (w), 1697.8 (m), 1649.7 (s), 1590.8 (m), 1569.0 (m), 1498.1 (w), 1481.4 (w), 1450.2 (w), 1428.3 (w), 1397.0 (w), 1370.3 (w), 1344.3 (m), 1315.9 (w), 1291.6 (w), 1257.8 (m), 1235.2 (w), 1204.6 (w), 1189.9 (w), 1164.9 (s), 1136.3 (w), 1121.9 (m), 1034.3 (m), 902.2 (w), 838.3 (w), 809.8 (s), 750.5 (m), 666.2 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.83 (s, 9 H, 3 × CH_3), 7.59 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.85 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.34 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.37 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.42 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 29.9, 61.3, 117.6, 120.1, 123.2, 123.6, 126.4, 126.9, 128.1, 129.4, 130.4, 130.5, 134.4, 136.2, 165.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 474.8 (1.00), 497.8 nm (1.00).

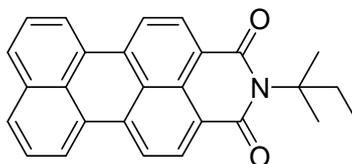
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 475 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 533.1 (1.00), 569.3 nm (0.83).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 475 nm, $E_{475 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0276, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 377.1 (15) [M^+], 321.1 (100), 277.1 (11), 264.1 (7), 250.1 (8), 125.0 (4).

HRMS (C₂₆H₁₉NO₂): Ber.: 377.1416 [M^+]; Δ = - 0.0006
Gef.: 377.1410 [M^+].

5.4.2.40 *N*-(*tert*-Pentyl)perylen-3,4-dicarboximid (**98**)



Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (41 mg, 0.13 mmol) wurde mit Imidazol (90 mg, 1.3 mmol) bei 150 °C geschmolzen und anschließend mit *tert*-Pentylamin (0.15 mL, 1.3 mmol) versetzt. Man ließ bei 150 °C 4.5 h rühren. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung in Ethanol aufgenommen und auf wässrige Salzsäure (50 ml, 2 M) gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 100:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 100:1) = 0.80

Ausbeute: 7 mg (14 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.90$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 3 H, CH_3), 1.81 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.30 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, CH_2), 7.61 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.40 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.44 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 9.0$, 28.3, 34.0, 64.7, 120.1, 123.2, 123.5, 127.0, 129.4, 130.5, 136.3, 166.0 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2026.0$ (w), 1697.3 (m), 1650.0 (s), 1593.0 (m), 1572.2 (m), 1455.5 (w), 1377.1 (m), 1345.0 (s), 1291.4 (m), 1244.3 (s), 1161.0 (m), 1120.9 (m), 837.9 (m), 807.6 (s), 759.1 (s), 740.2 cm^{-1} (s).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 474.4 (1.00), 497.2 nm (0.99).

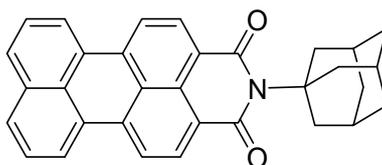
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 474.4$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 530.9 (1.00), 569.1 nm (0.83).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 474$ nm, $E_{474 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0120$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 391.2 [M^+] (16), 322.1 (28), 321.1 (100), 277.1 (10), 44.1 (10), 43.1 (24).

HRMS ($\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{NO}_2$): Ber.: 391.1572 [M^+]; $\Delta = -0.0003$
Gef.: 391.1569 [M^+].

5.4.2.41 N-(1-Adamantyl)perylene-3,4-dicarboximid (**99**)



Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (40 mg, 0.12 mmol) wurde in einer Schmelze von 1-Aminoadamantan (500 mg, 3.30 mmol) bei 210 °C 1 h 45 min gerührt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in Ethanol aufgenommen und auf wässrige Salzsäure (50 mL, 2 M) gegossen. Man ließ 1 h bei Raumtemperatur stehen, filtrierte anschließend den Niederschlag ab und trocknete bei 110 °C.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.85

Ausbeute: 2 mg (4 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.73 (d, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, 3 H, 3 × $\text{CH}_{\text{Ad.}}$), 1.86 (d, $^2J(\text{H,H}) = 12$ Hz, 3 H, 3 × $\text{CH}_{\text{Ad.}}$), 2.21 (s, 3 H, 3 × $\text{CH}_{\text{Ad.}}$), 2.67-2.69 (m, 6 H, 3 × $\text{CH}_2_{\text{Ad.}}$), 7.61 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 7.87 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.36 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.39-8.42 ppm (m, 4 H, 4 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 29.7, 30.6, 36.6, 40.1, 64.6, 120.1, 123.2, 127.0, 130.3, 130.5, 166.0 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2903.6 (m), 2849.9 (w), 1687.3 (s), 1648.8 (s), 1591.5 (s), 1572.2 (m), 1499.7 (w), 1453.7 (w), 1344.4 (s), 1290.6 (s), 1237.6 (m), 1183.8 (m), 1160.2 (m), 1114.0 (m), 1035.6 (w), 974.2 (w), 900.2 (w), 807.2 (s), 755.8 (s), 728.0 cm^{-1} (m).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 474.4 (1.00), 497.2 nm (1.00).

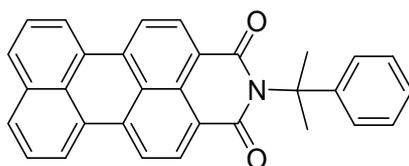
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 474$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 532.8 (1.00), 565.4 nm (0.84).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 474$ nm, $E_{474 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0103$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 456.2 (38), 455.2 [M^+] (100), 454.2 [M^+-H] (41), 321.2 (48).

HRMS ($C_{32}H_{25}NO_2$): Ber.: 454.1885 [M^+-H]; $\Delta = -0.0061$
 Gef.: 454.1824 [M^+-H].

5.4.2.42 *N*-(Cumyl)perylen-3,4-dicarboximid (100)



1-Cumylamin (1 mL) wurde auf 210 °C erhitzt, anschließend mit Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (30 mg, 93 μ mol) versetzt und 1.5 h gerührt. Nach Abkühlen goss man die Reaktionslösung auf wässrige Salzsäure (100 mL, 2 M) und ließ 1 h bei Raumtemperatur stehen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 110 °C getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f -Wert (Chloroform) = 0.60

Ausbeute: 2 mg (5 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 249 °C

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 2.13$ (s, 6 H, 2 \times CH_3), 7.19 (t, $^3J(H,H) = 7.2$ Hz, 1 H, 1 \times $CH_{arom.}$), 7.30 (t, $^3J(H,H) = 7.2$ Hz, 2 H, 2 \times $CH_{arom.}$), 7.37 (d, $^3J(H,H) = 7.2$, 2 H, 2 \times $CH_{arom.}$), 7.62 (t, $^3J(H,H) = 7.8$ Hz, 2 H, 2 \times $CH_{Perylen}$), 7.89 (d, $^3J(H,H) = 7.8$ Hz, 2 H, 2 \times $CH_{Perylen}$), 8.41-8.43 ppm (m, 4 H, 4 \times $CH_{Perylen}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 29.5, 29.7, 65.0, 120.2, 123.1, 123.4, 127.0, 128.3, 130.6, 131.0, 163.8$ ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2360.6 (s), 2341.6 (m), 1693.3 (m), 1657.1 (m), 1592.6 (m), 1574.0 (m), 1375.8 (w), 1035.6 (w), 808.5 (s), 757.8 (s), 700.8 (m), 668.0 cm^{-1} (m).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 478.4 (1.00), 501.0 nm (0.98).

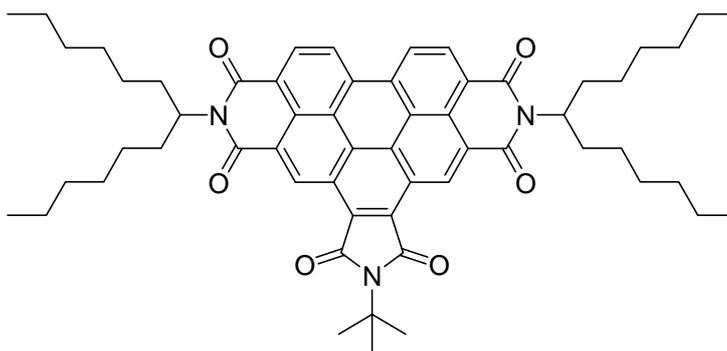
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 478 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 570.9 nm (0.84).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 478 nm, $E_{478 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0144, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 439.2 [M^+] (18), 322.2 (24), 321.2 (100), 277.2 (10).

HRMS ($\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{NO}_2$): Ber.: 439.1572 [M^+]; Δ = -0.0014
Gef.: 439.1558 [M^+].

5.4.2.43 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(*tert*-butyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (101)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (85 mg, 0.10 mmol) (**6**), wurde in Imidazol (102 mg, 1.50 mmol) bei 150 °C gelöst und mit *tert*-Butylamin (73 mg, 1.0 mmol) versetzt. Nach 20 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl_3 (25 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 25 mL) sowie H_2O (2×25 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Toluol

R_f -Wert (Toluol) = 0.70

Ausbeute: 21 mg (27 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.2 (w), 2923.4 (m), 2855.5 (w), 1762.3 (w), 1706.7 (s), 1662.2 (s), 1625.7 (w), 1521.1 (w), 1480.1 (w), 1462.1 (m), 1412.8 (m), 1392.4 (w), 1363.1 (m), 1349.0 (w), 1315.3 (s), 1270.1 (w), 1258.6 (w), 1235.7 (m), 1199.7 (w), 1173.9 (w), 1105.8 (m), 1023.2 (w), 989.8 (w), 971.6 (w), 945.0 (m), 876.1 (w), 844.5 (w), 809.9 (m), 765.3 (m), 744.5 (w), 724.8 (w), 697.9 (w), 658.3 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 12 H, 4 × CH_3), 1.23-1.51 (m, 32 H, 16 × CH_2), 1.94-2.05 (m, 4 H, 2 × $\beta\text{-CH}_2$), 1.97 (s, 9 H, 3 × CH_3), 2.33-2.44 (m, 4 H, 2 × $\beta\text{-CH}_2$), 5.26-5.37 (m, 2 H, 2 × N-CH), 8.88-9.05 (m, 4 H, 4 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.14 ppm (s, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.1, 29.3, 29.3, 31.8, 32.4, 55.3, 59.2, 122.3, 123.3, 123.9, 126.7, 127.2, 129.6, 132.4, 169.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 411.4 (15300), 437.0 (39800), 466.8 nm (64200).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 475.9 (1.00), 508.5 (0.57), 547.2 nm (0.15).

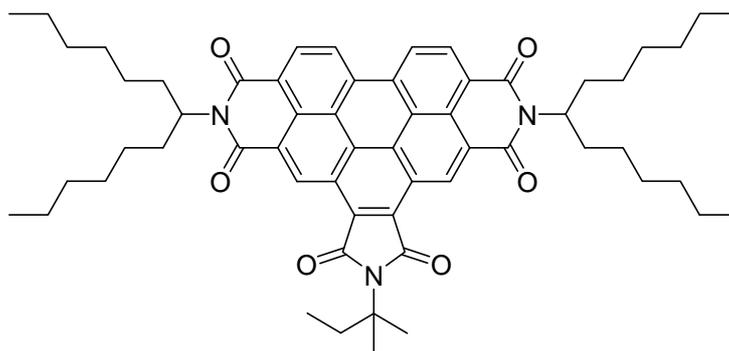
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0138, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 0.38.

MS (DEP/EI): m/z (%): 903.5 (72) [M^+], 847.4 (10), 722.3 (70), 666.2 (27), 539.1 (68), 484.1 (100), 466.0 (32), 441.0 (10).

HRMS ($\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_6$): Ber.: 903.5186 [M^+]; Δ = + 0.0026
 Gef.: 903.5212 [M^+].

C ₅₈ H ₆₉ N ₃ O ₆ (903.5):	Ber.	C 77.04,	H 7.69,	N 4.65;
	Gef.	C 77.22,	H 7.72,	N 4.48.

5.4.2.44 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(*tert*-pentyl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (102)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (100 mg, 118 μ mol) (**6**), wurde in Imidazol (120 mg, 1.76 mmol) bei 150 °C gelöst und mit *tert*-Pentylamin (103 mg, 1.18 mmol) versetzt. Nach 45 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H₂O (2 \times 50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Toluol

R_f-Wert (Toluol) = 0.60

Ausbeute: 5 mg (5 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954.0 (w), 2923.9 (m), 2855.9 (m), 1763.9 (w), 1706.1 (s), 1661.9 (s), 1625.5 (w), 1594.9 (m), 1520.6 (w), 1459.2 (m), 1413.2 (m), 1393.0 (w), 1363.3 (m), 1347.9 (w), 1315.2 (s), 1236.3 (m), 1200.8 (w), 1176.4 (m), 1104.4 (m), 1044.2 (w),

971.8 (w), 945.4 (w), 888.6 (w), 876.0 (w), 845.0 (w), 810.1 (m), 765.4 (m), 745.1 (m), 724.4 (w), 658.5 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 0.99 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3 H, CH₃), 1.20-1.46 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.93-1.99 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 1.94 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.23 (q, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 2.32-2.41 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.25-5.37 (m, 2 H, 2 × N-CH), 9.04-9.26 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.37 ppm (s, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.0, 14.0, 22.6, 27.0, 27.3, 29.3, 31.8, 32.4, 33.2, 55.2, 62.4, 117.5, 123.2, 123.6, 124.4, 125.6, 127.0, 127.5, 129.5, 130.5, 133.0, 169.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 411.6 (0.23), 437.0 (0.62), 466.8 nm (1.00).

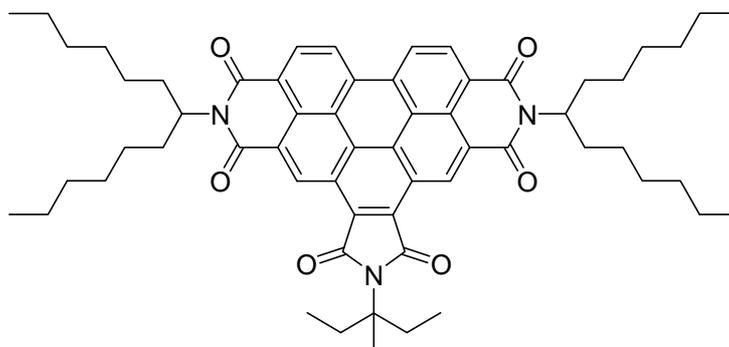
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 475.8 (1.00), 508.2 nm (0.56).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0113, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 0.35.

MS (FAB⁺): m/z (%): 918.5 (16) [M^+], 736.4 (14), 666.3 (12), 484.1 (40).

HRMS (C₅₉H₇₁N₃O₆): Ber.: 918.5421 [M^+]; Δ = - 0.0005
Gef.: 918.5416 [M^+].

5.4.2.45 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(1-ethyl-1-methylpropyl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (103)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (100 mg, 118 μmol) (**6**), wurde in Imidazol (120 mg, 1.76 mmol) bei 150 °C gelöst und mit 1-Ethyl-1-methylpropylamin (119 mg, 1.18 mmol) (**88**) versetzt. Nach 45 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl_3 (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H_2O (2×50 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Toluol

R_f -Wert (Toluol) = 0.55

Ausbeute: 52 mg (47 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.0 (m), 2856.0 (w), 1764.1 (w), 1706.0 (s), 1661.6 (s), 1625.7 (w), 1594.6 (w), 1520.1 (w), 1459.6 (m), 1413.2 (w), 1390.7 (w), 1363.1 (w), 1345.9 (w), 1315.5 (s), 1235.6 (m), 1201.3 (w), 1175.0 (m), 1102.8 (w), 1052.2 (w), 945.6 (w), 845.2 (w), 810.2 (s), 765.4 (m), 745.8 (m), 724.0 (w), 697.7 (w), 658.9 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.03 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.19-1.45 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.75-1.83 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.92 (s, 3 H, CH_3), 1.92-1.98 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.30-2.40 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$).

CH₂), 2.65-2.73 (m, 2 H, β-CH₂), 5.24-5.36 (m, 2 H, 2 × N-CH), 9.04-9.30 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.44 ppm (s, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.8, 14.0, 22.6, 22.9, 27.0, 29.2, 31.8, 32.3, 32.4, 55.2, 66.0, 123.4, 122.7, 123.7, 124.6, 125.4, 127.0, 127.5, 127.7, 129.7, 130.5, 133.1, 170.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 411.2 (15400), 436.8 (41100), 466.8 nm (64900).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 475.6 (1.00), 509.4 nm (0.58).

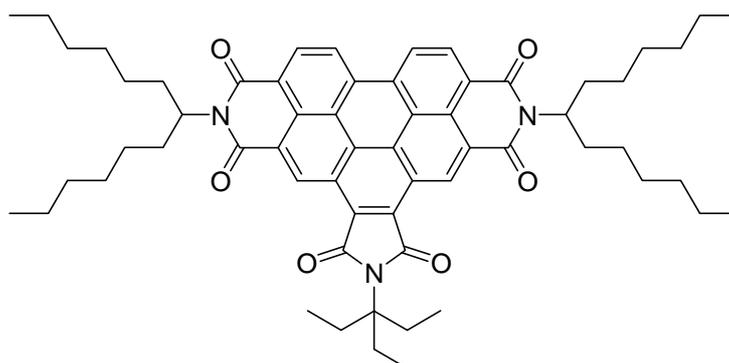
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, E_{437 nm / 1 cm} = 0.0142, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 0.38.

MS (FAB⁺): m/z (%): 931.6 (32) [M⁺], 750.5 (20), 666.4 (40), 484.2 (100), 466.2 (35).

HRMS (C₆₀H₇₃N₃O₆): Ber.: 931.5499 [M⁺]; Δ = + 0.0009
Gef.: 931.5508 [M⁺].

C₆₀H₇₃N₃O₆ (931.6): Ber. C 77.30, H 7.89, N 4.51;
Gef. C 77.12, H 7.83, N 4.47.

5.4.2.46 N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-N-(1,1-diethylpropyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (104)



N,N-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (100 mg, 118 μ mol) (**6**), wurde in Imidazol (120 mg, 1.76 mmol) bei 150 °C gelöst und mit 1,1-Diethylpropylamin (136 mg, 1.18 mmol) (**89**) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H₂O (2 \times 50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Toluol

R_f-Wert (Toluol) = 0.60

Ausbeute: 10 mg (9 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3416.8 (w), 2953.6 (w), 2922.5 (m), 2854.9 (m), 1763.6 (w), 1704.8 (s), 1660.2 (s), 1625.2 (w), 1593.7 (m), 1532.7 (w), 1520.7 (w), 1456.2 (m), 1413.1 (m), 1393.2 (w), 1363.4 (w), 1343.9 (w), 1316.4 (s), 1236.5 (m), 1202.1 (w), 1174.8 (m), 1135.4 (w), 1100.3 (m), 1055.9 (w), 975.0 (w), 945.8 (w), 919.5 (w), 890.1 (w), 872.1 (w), 843.3 (m), 810.4 (s), 766.3 (m), 747.7 (m), 724.8 (w), 685.4 (w), 659.6 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.82 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 \times CH₃), 1.00 (t, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, 9 H, 3 \times CH₃), 1.18-1.44 (m, 32 H, 16 \times CH₂), 1.87-1.92 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 2.28-2.44 (m, 10 H, 2 \times β -CH₂, 3 \times CH₂), 5.24-5.37 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 9.08-9.42 (m, 4 H, 4 \times CH_{Perylen}), 10.52 ppm (s, 2 H, 2 \times CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.5, 14.1, 22.6, 26.0, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 55.2, 70.8, 122.7, 123.5, 123.9, 124.7, 125.5, 126.9, 127.6, 128.0, 129.9, 130.6, 133.3, 170.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 411.6 (0.22), 437.0 (0.62), 467.0 nm (1.00).

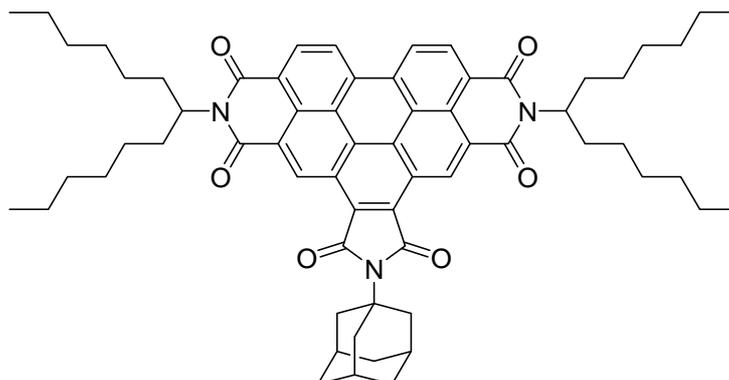
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 476.2 (1.00), 508.8 nm (0.56).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0183$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.39.

MS (FAB^+): m/z (%): 945.6 (55) [M^+], 764.5 (23), 666.4 (45), 484.2 (100), 466.2 (18).

HRMS ($\text{C}_{61}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_6$): Ber.: 945.5656 [M^+]; $\Delta = -0.0003$
 Gef.: 945.5653 [M^+].

5.4.2.47 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(1-adamantyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (105)



1-Adamantylamin (500 mg, 3.31 mmol) wurde vorgelegt und geschmolzen. Zur Schmelze 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 (50 mg, 59 μmol) (**6**) gegeben und 30 min bei 230 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Substanz in CHCl_3 aufgenommen und auf wässrige Salzsäure (100 mL, 2 M) gegeben und gerührt. Die organische Phase wurde zweimal mit H_2O (50 mL) sowie gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Toluol

R_f -Wert (Toluol) = 0.40

Ausbeute: 35 mg (60 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2913.8 (m), 2853.8 (w), 1707.8 (s), 1663.9 (s), 1625.7 (w), 1594.9 (m), 1518.9 (w), 1454.2 (w), 1413.9 (m), 1363.8 (m), 1350.6 (m), 1317.0 (s), 1239.5 (m), 1203.0 (w), 1175.8 (m), 1112.8 (w), 1089.4 (w), 965.1 (w), 946.3 (w), 845.8 (w), 809.9 (m), 764.3 (m), 748.4 (w), 742.9 (w), 658.3 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.24-1.47 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.84 (d, ²J(H,H) = 12.4 Hz, 3 H, 3 × CH_{Ad.}), 1.94-2.02 (m, 7 H, 2 × β -CH₂, 3 × CH_{Ad.}), 2.32- 2.42 (m, 7 H, 2 × β -CH₂, 3 × CH_{Ad.}), 2.80 (d, ³J(H,H) = 1.7 Hz, 6 H, 3 × CH_{2 Ad.}), 5.26- 5.36 (m, 2 H, 2 × N-CH), 9.03 (s, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.21 ppm (s, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.1, 29.3, 29.8, 30.1, 31.8, 36.4, 40.4, 55.2, 61.7, 122.9, 123.4, 124.0, 126.6, 127.0, 127.3, 132.6, 169.3 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 411.2 (22300), 437.2 (46500), 467.0 nm (70100).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 476.4 (1.00), 509.1 (0.58), 543.5 nm (0.17).

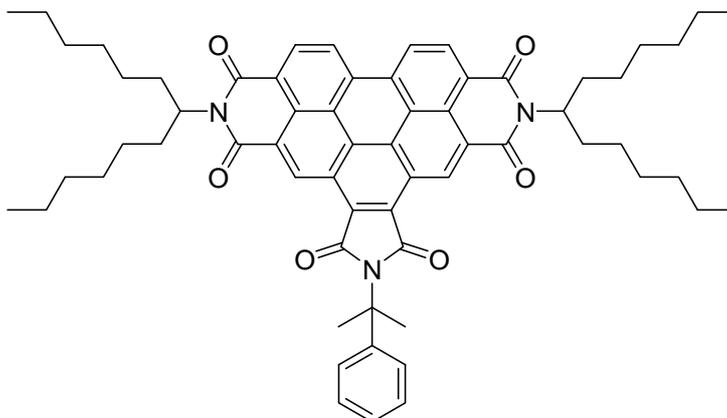
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0140, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.32.

MS (DEP/EI): m/z (%): 981.6 (41) [M^+], 800.4 (84), 618.2 (100), 560.1 (29), 484.1 (43), 135.1 (70.3).

HRMS (C₆₄H₇₅N₃O₆): Ber.: 981.5656 [M^+]; Δ = - 0.0016
Gef.: 981.5640 [M^+].

C₆₄H₇₅N₃O₆ (982.3): Ber. C 78.25 H 7.70 N 4.28;
Gef. C 77.81 H 7.71 N 4.07.

5.4.2.48 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(cumyl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (106)



Cumylamin (1.0 mL, 6.96 mmol) wurde auf 150 °C gebracht und mit *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (100 mg, 118 µmol) (**6**) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H₂O (2 × 50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Toluol

R_f-Wert (Toluol) = 0.40

Ausbeute: 85 mg (75 %) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.4 (w), 2923.0 (m), 2854.8 (w), 1761.3 (w), 1706.3 (s), 1661.2 (s), 1624.2 (w), 1594.2 (m), 1558.4 (w), 1539.0 (w), 1520.7 (w), 1505.9 (w), 1495.6 (w), 1456.2 (w), 1412.9 (m), 1392.5 (w), 1362.9 (m), 1346.7 (w), 1316.3 (s), 1236.8 (m), 1207.0 (w), 1110.9 (w), 1089.4 (w), 1065.8 (w), 1029.8 (w), 973.9 (w), 943.8 (w), 845.7 (w), 810.8 (s), 765.5 (m), 746.4 (w), 724.8 (w), 697.1 (w), 658.9 (w), 605.9 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.83$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.16-1.47 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.88-2.02 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.26-2.43 (m, 10 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$, $2 \times \text{CH}_3$), 5.23-5.37 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.27-7.32 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.34-7.41 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.52-7.58 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 9.05-9.25 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.31 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 32.4, 55.2, 62.6, 123.1, 123.7, 124.4, 124.7, 127.0, 127.5, 128.6, 132.9, 146.5, 168.9$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 411.6$ (15400), 436.8 (40100), 466.5 nm (63800).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 476.1$ (1.00), 509.0 (0.61), 547.1 nm (0.17).

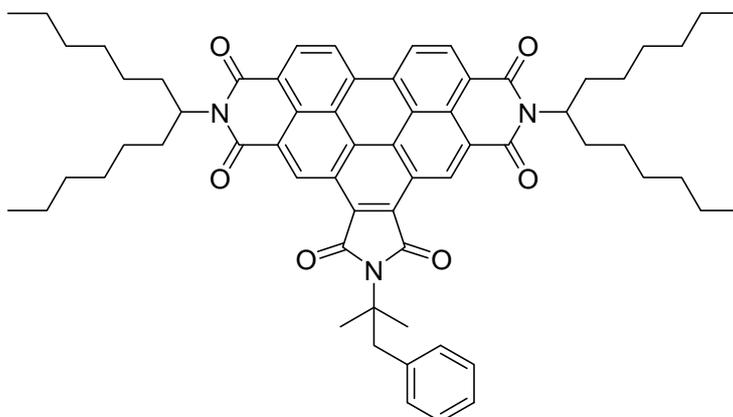
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0088$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.31.

MS (FAB^+): m/z (%): 966.7 (9) [$M^+ + \text{H}$], 965.7 [M^+], 848.4 (3), 784.4 (4), 666.4 (14), 484.2 (11).

HRMS ($\text{C}_{63}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_6$): Ber.: 965.5343 [M^+]; $\Delta = + 0.0032$
 Gef.: 965.5375 [M^+].

$\text{C}_{63}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_6$ (965.5): Ber. C 78.31, H 7.41, N 4.35;
 Gef. C 78.03, H 7.35, N 4.31.

5.4.2.49 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (107)



Phentermin (1.0 mL, 6.29 mmol) (**91**) wurde auf 150 °C gebracht und mit *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (100 mg, 118 µmol) (**6**) versetzt. Nach 30 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H₂O (2 × 50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Toluol

R_f-Wert (Toluol) = 0.70

Ausbeute: 58 mg (50 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953.9 (w), 2924.5 (m), 2855.9 (w), 1759.6 (w), 1706.3 (s), 1662.0 (s), 1625.2 (w), 1595.4 (m), 1520.6 (w), 1495.5 (w), 1455.9 (w), 1413.2 (w), 1392.3 (w), 1363.2 (m), 1349.3 (w), 1315.3 (s), 1270.2 (w), 1236.6 (m), 1201.8 (w), 1174.8 (m), 1086.1 (w), 1062.0 (w), 966.2 (w), 944.6 (w), 845.3 (w), 810.0 (m), 764.7 (w), 744.2 (w), 726.3 (w), 700.7 (w), 658.2 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.84$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.23-1.53 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.96-2.06 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.07 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.33-2.46 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 3.52 (s, 2 H, CH_2), 7.08-7.13 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.19-7.22 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.86-9.10 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.13 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.1, 22.6, 27.1, 29.3, 31.8, 32.5, 45.6, 55.3, 62.5, 122.6, 123.3, 126.4, 126.6, 127.2, 128.1, 130.3, 132.4, 137.5, 169.3$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 410.4 (0.22), 437.4 (0.61), 467.0 \text{ nm} (1.00)$.

Fluoreszenz ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 475.8 (1.00), 508.6 (0.58), 545.6 \text{ nm} (0.15)$.

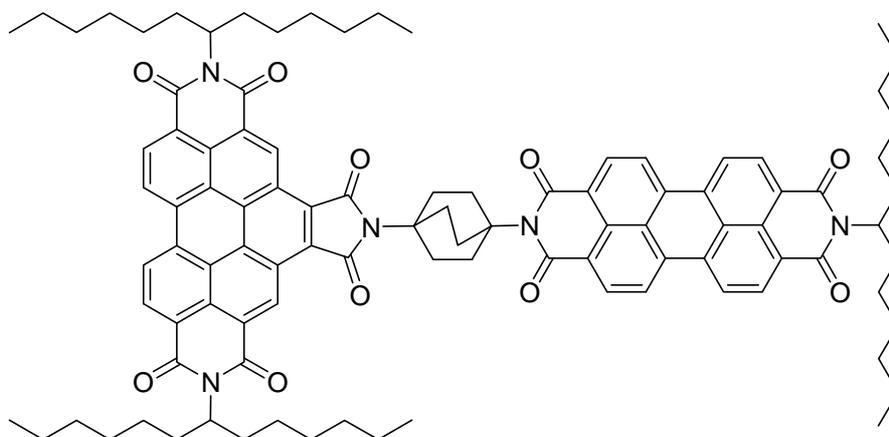
Fluoreszenzquantenausbeute ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}, E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0050$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.32.

MS (FAB^+): m/z (%): 980.7 (24) [$M^+ + \text{H}$], 888.7 (15), 798.7 (18), 666.4 (20), 484.2 (65).

HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_3\text{O}_6$): Ber.: 980.5578 [M^+]; $\Delta = -0.0007$
 Gef.: 980.5571 [M^+].

$\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{O}_6$ (979.6): Ber. C 78.41, H 7.51, N 4.29;
 Gef. C 78.03, H 7.56, N 4.18.

5.4.2.50 *N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-*N*¹-[*N*-(1-hexylheptyl)-*N'*-(1,4-bicyclo[2.2.2]octan)perylen-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]-benzo[*ghi*]perylen-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (**115**)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.26 g, 0.46 mmol) (**5**), *N,N*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (0.39 g, 0.46 mmol) (**6**) und 1,4-Diaminobicyclo[2.2.2]octan (**114**) (0.10 mg, 0.70 mmol) wurden bei 150 °C 5 h in Imidazol (0.31 g, 4.6 mmol) gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand in CHCl₃ (100 mL) aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 100 mL) sowie H₂O (100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f-Wert (Chloroform) = 0.70

Ausbeute: 32 mg (5 %) orangeroter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923.4 (m), 2854.8 (w), 1762.2 (w), 1700.7 (s), 1858.5 (s), 1594.0 (m), 1575.9 (w), 1520.2 (w), 1457.5 (w), 1405.8 (m), 1363.2 (w), 1315.7 (s), 1237.1 (m), 1201.9 (w), 1173.8 (w), 1162.9 (w), 1122.6 (m), 1096.1 (w), 1051.3 (w), 964.6 (w), 945.7 (w), 850.5 (m), 808.9 (s), 764.9 (w), 745.2 (m), 723.6 (w), 697.5 (w), 658.1 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.79-0.87 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.19-1.41 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.83-1.91 (m, 2 H, β - CH_2), 1.92-2.00 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.21-2.29 (m, 2 H, β - CH_2), 2.31-2.41 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.80-2.88 (m, 12 H, 6 \times CH_2), 5.16-5.22 (m, 1 H, N-CH), 5.27-5.37 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 8.55-8.73 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.10-9.40 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.48 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 414.6 (16700), 437.2 (46000), 467.0 (80000), 487.8 (54600), 524.4 nm (86900).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 532.8 (1.00), 575.1 (0.50), 622.5 nm (0.11).

(CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 532.8 (1.00), 574.9 (0.50), 624.2 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 487 nm, $E_{487 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0145, Referenz **C-25** mit Φ = 1.00): 0.94.

(CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0120, Referenz **C-25** mit Φ = 1.00): 0.96.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1526.3 (0.06) [M^+ +H], 1345.3 (0.05).

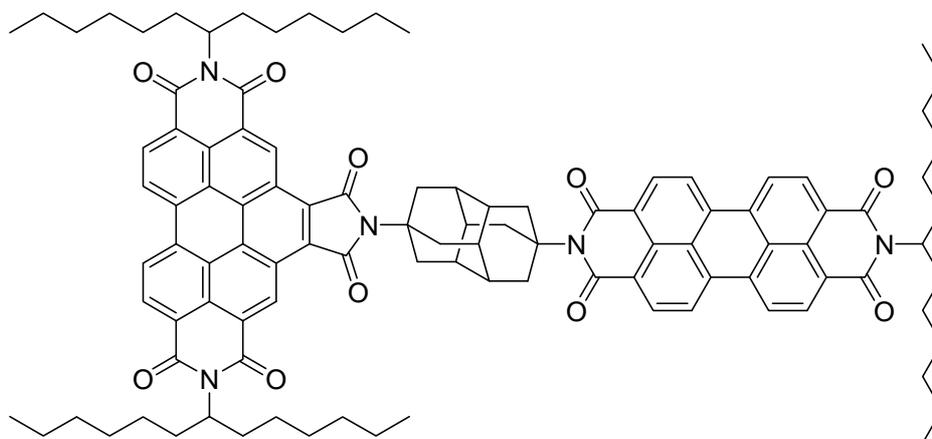
HRMS ($\text{C}_{99}\text{H}_{108}\text{N}_5\text{O}_{10}$): Ber.: 1526.8098 [M^+ +H]; Δ = - 0.0062

Gef.: 1526.8037 [M^+ +H].

$\text{C}_{99}\text{H}_{107}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (1526.9): Ber. C 77.87, H 7.06, N 4.59;

Gef. C 77.79, H 7.15, N 4.49.

5.4.2.51 N^2,N^3 -Bis(1-hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(4,9-diamantano)perylene-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[ghi]perylene-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (120)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (**5**) (263 mg, 460 μmol), N,N -Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**6**) (389 mg, 460 μmol) und 4,9-Diaminodiamantano (**117**) (150 mg, 600 μmol) wurden mit 250 mg Imidazol vermischt und 3 h auf 230 °C erhitzt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (50 mL, 2 M), H₂O (50 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.80

Ausbeute: 20 mg (3 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3075.3 (w), 2920.7 (m), 2854.9 (m), 1758.4 (w), 1701.5 (s), 1657.5 (s), 1593.5 (m), 1576.9 (w), 1518.8 (w), 1454.0 (w), 1405.2 (m), 1361.9 (m), 1315.6 (s), 1247.8 (m), 1236.3 (m), 1201.3 (m), 1170.0 (m), 1123.5 (m), 1103.9 (w), 1084.0 (w), 1066.2 (w), 968.0 (w), 944.3 (w), 850.0 (w), 809.0 (s), 765.1 (m), 765.1 (m), 744.2 (m), 675.7 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.78-0.89 (m, 18 H, $6 \times \text{CH}_3$), 0.97-1.46 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.89-1.99 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.39 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{Diamantan}}$, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.79 (s, 12 H, $6 \times \text{CH}_2_{\text{Diamantan}}$), 5.16-5.23 (m, 1 H, N-CH), 5.25-5.36 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 8.53-8.73 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.12-9.42 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.53 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 371.2 (0.52), 436.4 (0.57), 467.0 (1.00), 487.0 (0.63), 523.8 nm (1.00).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 487 \text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 533.3 (1.00), 575.3 (0.52), 623.0 nm (0.12).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 532.8 (1.00), 575.7 (0.51), 622.3 nm (0.12).

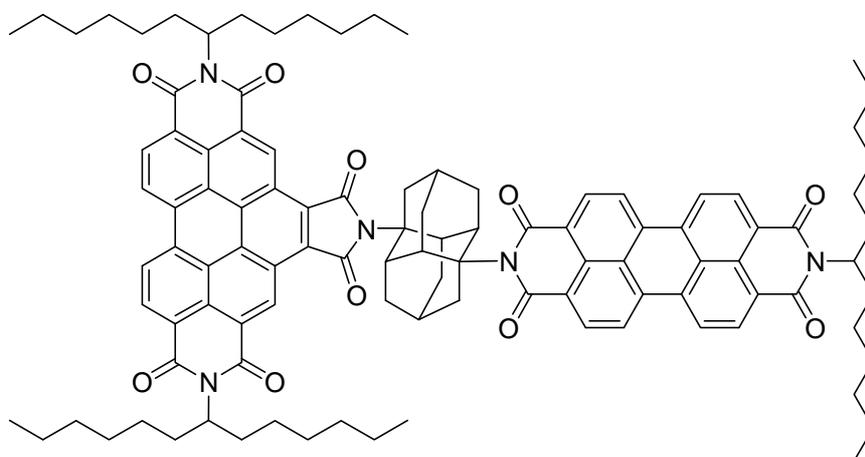
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 487 \text{ nm}$, $E_{487 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0117$, Referenz: **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$, $E_{436 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0107$, Referenz: **C-25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1604.1 (0.03) [M^+].

5.4.2.52 N^2, N^3 -Bis(1-hexylheptyl)- N^1 -[N -(1-hexylheptyl)- N' -(1,6-diamantan)-perylen-2,3:8,9-tetracarboxbisimid]benzo[ghi]perylen-2,3:8,9:11,12-hexacarboxtrisimid (121)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.26 g, 0.46 mmol) (**5**), *N,N*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (0.39 g, 0.46 mmol) (**6**) und 1,6-Diaminodiamantan (**119**) (0.13 mg, 0.60 mmol) wurden bei 150 °C 3 h in Imidazol (0.31 g, 4.6 mmol) gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand in CHCl₃ (100 mL) aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 100 mL) sowie H₂O (100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f-Wert (Chloroform) = 0.80

Ausbeute: 25 mg (3 %) orangener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920.6 (m), 2854.0 (m), 2361.6 (w), 1777.7 (w), 1699.7 (s), 1658.9 (s), 1594.7 (m), 1577.9 (w), 1457.2 (w), 1406.4 (w), 1363.5 (w), 1317.6 (s), 1237.3 (m), 1202.9 (w), 1174.5 (m), 1121.9 (w), 1084.2 (w), 972.4 (w), 850.4 (m), 809.7 (s), 765.9 (m), 748.8 (m), 726.1 (m), 682.5 (w), 658.8 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.80-0.85 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.18-1.44 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.64-1.75 (m, 4 H, 4 × CH_{axial}), 1.83-1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 1.90-2.01 (m, 8 H, 2 × β -CH₂, 4 × CH_{equatorial}), 2.07-2.19 (m, 2 H, 2 × CH_{apical}), 2.21-2.28 (2 H, β -CH₂), 2.30-2.40 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.70 (s, 2 H, 2 × CH_{axial}), 3.98 (s, 6 H, 2 × CH_{equatorial}, 4 × CH_{medial}), 5.16-5.22 (m, 1 H, N-CH), 5.25-5.37 (m, 2 H, 2 × N-CH), 8.54-8.73 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.11-9.42 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.51 ppm (s, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 27.9, 29.2, 29.7, 31.8, 32.1, 32.4, 33.2, 38.5, 39.1, 55.2, 64.7, 122.8, 123.1, 123.5, 125.7, 127.7, 130.4, 133.3, 134.1, 165.4, 169.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 411.4 (17400), 437.4 (40400), 467.4 (72800), 487.2 (50700), 524.0 nm (79100).

Fluoreszenz

(CHCl₃, λ_{exc} = 487 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 532.4 (1.00), 575.3 (0.50), 625.0 nm (0.11).

(CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 532.4 (1.00), 574.4 (0.51), 625.1 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

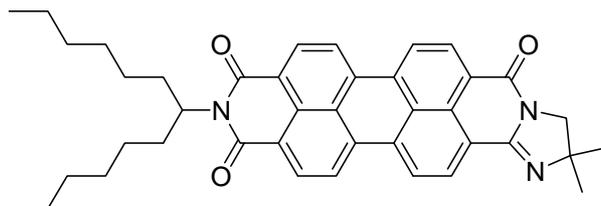
(CHCl₃, λ_{exc} = 487 nm, $E_{487 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0135, Referenz **C-25** mit Φ = 1.00): 0.98.

(CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0111, Referenz **C-25** mit Φ = 1.00): 0.97.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1603.5 (0.2) [M^+], 1422.4 (0.1), 1032.4 (0.2), 837.5 (0.3), 797.3 (0.3), 554.3 (0.8).

C ₁₀₅ H ₁₁₃ N ₅ O ₁₀ (1605.1):	Ber.	C 78.57,	H 7.10,	N 4.36;
	Gef.	C 78.85,	H 7.50,	N 4.21.

5.4.2.53 2,2-Dimethyl-11-(1-hexylheptyl)-1-imidazolo[1,2-b]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-5,10,12-trion (125)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (260 mg, 460 μmol) (**5**) und Imidazol (155 mg, 2.32 mmol) wurden auf 150 °C gebracht und mit 1,2-Diamino-2-methylpropan (44 mg, 0.50 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 150 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 20:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 20:1) = 0.30

Ausbeute: 194 mg (67 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955.1 (w), 2922.4 (m), 2854.6 (w), 1738.2 (w), 1694.4 (m), 1665.9 (w), 1649.0 (s), 1619.5 (w), 1594.2 (m), 1577.5 (w), 1504.5 (w), 1462.6 (w), 1438.2 (w), 1386.1 (m), 1354.5 (s), 1345.1 (s), 1283.6 (m), 1247.4 (m), 1194.1 (w), 1175.5 (m), 1140.0 (w), 1125.8 (w), 1108.3 (w), 1021.1 (w), 965.4 (w), 843.9 (w), 807.6 (s), 795.9 (w), 741.4 (m), 715.6 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.20-1.40 (m, 16 H, 8 × CH_2), 1.55 (s, 6 H, 2 × CH_3), 1.85-1.92 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.94 (s, 2 H, N- CH_2), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 8.36-8.64 ppm (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.4, 31.8, 32.4, 54.7, 56.2, 67.3, 122.1, 122.2, 122.9, 123.1, 125.1, 126.2, 126.9, 127.4, 128.7, 129.5, 130.2, 130.9, 131.6, 132.7, 133.6, 134.7, 151.3, 159.5, 163.6, 164.6 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 467.3 (18800), 499.2 (49400), 537.0 nm (77800).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 499$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 548.5 (1.00), 593.2 (0.55), 641.2 nm (0.14).

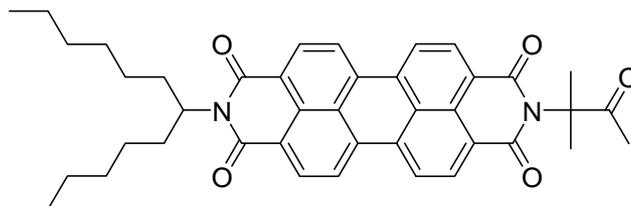
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 499$ nm, $E_{499 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0061$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.97.

MS (FAB⁺): m/z (%): 626.6 (100) [$M^+ + \text{H}$], 610.5 (12), 444.3 (47), 428.3 (31), 373.2 (8).

HRMS ($\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_3$): Ber.: 626.3382 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = + 0.0001$
 Gef.: 626.3383 [$M^+ + \text{H}$].

C ₄₁ H ₄₃ N ₃ O ₃ (690.3):	Ber.	C 78.69,	H 6.93,	N 6.71;
	Gef.	C 78.56,	H 6.95,	N 6.69.

5.4.2.54 2-(1,1-Dimethyl-2-oxopropyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (128)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 175 μ mol) (**5**) und Imidazol (120 mg, 1.75 mmol) wurden auf 150 °C gebracht und mit 1,1-Dimethylpropargylamin (145 mg, 1.75 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 150 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f-Wert (CHCl₃) = 0.55

Ausbeute: 55 mg (48 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: >250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2949.4 (w), 2925.7 (m), 2858.3 (w), 1738.2 (w), 1712.2 (m), 1693.4 (s), 1649.6 (s), 1593.3 (m), 1576.1 (m), 1504.3 (w), 1461.5 (w), 1434.2 (w), 1405.5 (w), 1383.5 (w), 1337.0 (s), 1249.8 (m), 1217.5 (m), 1208.8 (m), 1162.8 (w), 1126.2 (m), 1107.8 (w), 1026.1 (w), 974.1 (w), 861.7 (w), 845.6 (w), 809.3 (s), 747.9 (s), 727.5 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.19-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.89 (m, 8 H, $\beta\text{-CH}_2$, $2 \times \text{CH}_3$), 2.22-2.28 (m, 5 H, $\beta\text{-CH}_2$, CH_3), 5.15-5.22 (m, 1 H, N-CH), 8.59-8.73 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 23.5, 24.2, 26.9, 29.7, 31.7, 32.4, 54.8, 67.8, 123.0, 123.3, 123.8, 126.4, 126.5, 129.3, 129.6, 131.1, 131.5, 134.3, 134.9, 164.4, 204.1$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459.1$ (18000), 489.3 (48600), 526.4 nm (80500).

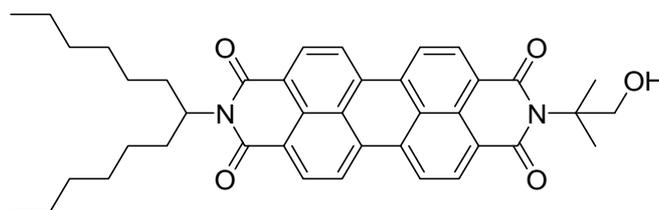
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 533.6$ (1.00), 576.6 (0.50), 625.9 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0050$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

HRMS ($\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_5$): Ber.: 657.3328 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = -0.0003$
Gef.: 657.3325 [$M^+ + \text{H}$].

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$ (656.3): Ber. C 76.80, H 6.75, N 4.27;
Gef. C 76.65, H 6.70, N 4.21.

5.4.2.55 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisoquinolin-1,3,8,10-tetraon (129)



2-Amino-2-methyl-1-propanol (2.0 mL) wurde auf 150 °C gebracht und mit 9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (100 mg, 175 μmol) (**5**) versetzt. Nach 15 min wurde die Reaktion beendet, der Rückstand in

CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit wässriger Salzsäure (2 M, 50 mL) sowie H₂O (2 × 50 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 50:1) = 0.30

Ausbeute: 12 mg (11 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 211 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3501.8 (w), 2923.0 (m), 2854.1 (w), 2358.1 (w), 2339.9 (w), 1695.5 (s), 1652.1 (s), 1593.6 (m), 1575.8 (m), 1539.1 (w), 1505.9 (w), 1456.3 (w), 1435.9 (w), 1404.7 (m), 1331.6 (s), 1247.9 (m), 1204.6 (w), 1173.8 (w), 1163.4 (w), 1123.7 (w), 1106.5 (w), 1065.3 (w), 981.8 (w), 959.5 (w), 849.3 (m), 808.4 (s), 744.0 (s), 722.8 (w), 667.7 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.81 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.13-1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.78 (s, 6 H, 2 × CH₃), 1.82-1.89 (m, 2 H, β -CH₂), 2.19-2.28 (m, 2 H, β -CH₂), 3.69 (t, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, 1 H, OH), 4.08 (d, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, 2 H, CH₂OH), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 8.53-8.69 ppm (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 24.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 54.8, 66.9, 71.4, 123.0, 124.9, 126.0, 126.5, 129.6, 131.2, 134.3, 165.8 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 488.6 (0.68), 525.2 nm (1.00).

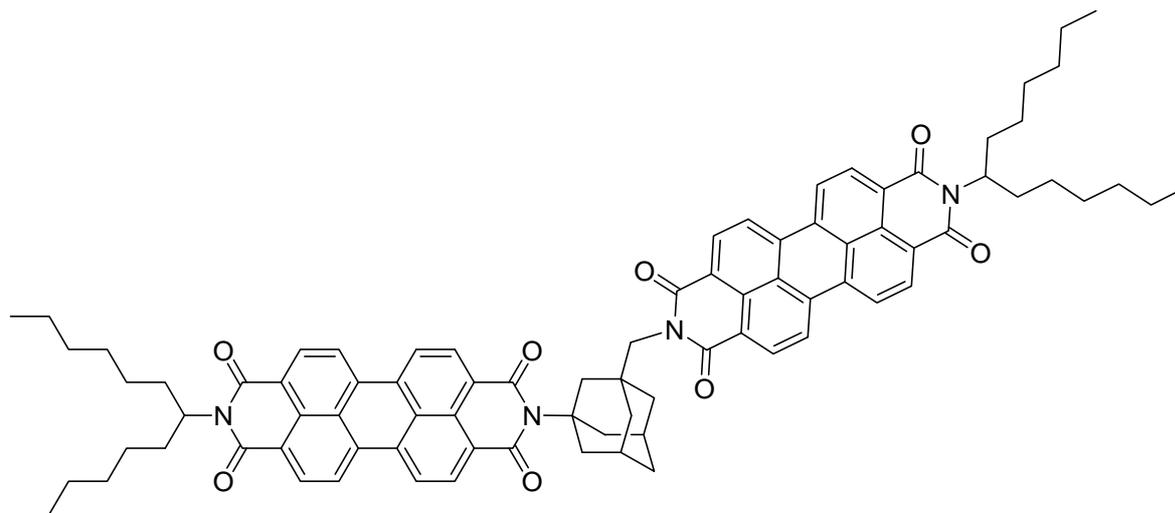
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 534.5 (1.00), 577.6 nm (0.51).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm, *E*_{489 nm / 1 cm} = 0.0095, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.80.

MS (FAB⁻): *m/z* (%): 644.4 (100) [*M*], 572.3 (44), 389.1 (20), 361.1 (18).

HRMS (C₄₁H₄₄N₂O₅): Ber.: 644.3251 [*M*-H]; Δ = - 0.0017
 Gef.: 644.3234 [*M*-H].

5.4.2.56 2-(1-Hexylheptyl)-9-{1'-[2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,6,10-tetraon-9-yl]methyladamantan-3-yl}anthra[2,1,9-*def*;6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (141)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.30 g, 0.52 mmol) (**5**) und 3-Aminomethyladamantan-1-ylamin (**140**) (32 mg, 0.18 mmol) wurden bei 150 °C 3 h in Imidazol (0.24 g, 3.5 mmol) gerührt. Bei Festwerden der Imidazolschmelze gab man weiteres Imidazol hinzu. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand in CHCl₃ (100 mL) aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 100 mL) sowie H₂O (100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f-Wert (Chloroform) = 0.40

Ausbeute: 23 mg (10 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921.1 (m), 2853.7 (m), 1695.5 (s), 1650.6 (s), 1594.0 (s), 1576.4 (m), 1505.9 (w), 1483.9 (w), 1434.2 (w), 1404.5 (m), 1376.5 (w), 1333.9 (s), 1315.3 (s), 1247.2 (m), 1203.9 (w), 1173.9 (w), 1122.4 (w), 1114.4 (w), 1000.2 (w), 849.1 (w), 808.4 (s), 747.2 (m), 722.7 (w), 664.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.37 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.58-1.62 (m, 1 H, CH_{Ad}), 1.65-1.69 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 1.74-1.78 (m, 1 H, CH_{Ad}), 1.82-1.89 (m, 6 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$, $2 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 2.19-2.27 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.29 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 2.50 (d, $^2J(\text{H,H}) = 11.4$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 2.63 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 2.75 (d, $^2J(\text{H,H}) = 11.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Ad}}$), 4.18 (s, 2 H, CH_2), 5.14-5.20 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 8.44-8.71 ppm (m, 16 H, $16 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 30.5, 31.7, 32.4, 35.8, 39.0, 39.5, 40.2, 43.3, 54.7, 65.4, 122.6, 123.0, 123.3, 126.1, 131.6, 133.6, 134.6, 164.2, 165.2 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 458.4 (0.22), 489.2 (0.61), 526.6 nm (1.00).

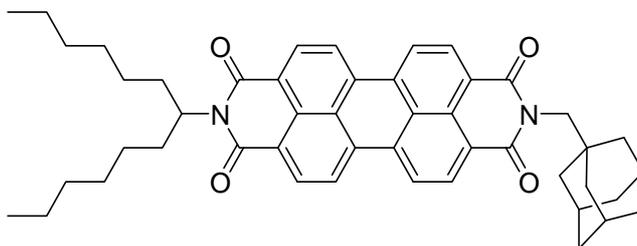
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.8 (1.00), 577.1 (0.46), 628.0 nm (0.10).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0139$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB^+): m/z (%): 1291.6 [$M^+ + \text{H}$] (3), 1290.6 [M^+] (3), 719.9 (5).

HRMS ($\text{C}_{85}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_8$):
 Ber.: 1291.6479 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = + 0.0015$
 Gef.: 1291.6494 [$M^+ + \text{H}$].

5.4.2.57 2-Adamantan-1-ylmethyl-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (143)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.1:

9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.15 g, 0.26 mmol) (**5**), Adamantan-1-ylmethylamin (216 mg, 1.31 mmol), Imidazol (2 g), EtOH (5 mL), Salzsäure (2 M, 100 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.65

Ausbeute: 184 mg (95 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2902.2 (m), 2849.0 (w), 1693.7 (s), 1649.1 (s), 1593.7 (s), 1577.2 (m), 1506.2 (w), 1434.3 (m), 1404.0 (m), 1379.2 (w), 1356.1 (w), 1333.8 (s), 1271.9 (m), 1247.6 (m), 1213.8 (w), 1166.0 (w), 1124.8 (w), 1100.6 (w), 1047.4 (w), 998.1 (w), 960.3 (w), 849.7 (m), 808.1 (s), 746.9 cm^{-1} (s).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.181-37 (m, 16 H, 8 × CH_2), 1.59-1.68 (m, 12 H, 6 × CH_2_{Ad}), 1.83-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.20-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.01 (s, 2 H, CH_2), 5.14-5.21 (m, 1 H, N-CH), 8.54-8.69 ppm (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 28.4, 29.2, 31.7, 32.4, 36.0, 36.8, 41.3, 50.7, 54.8, 123.0, 123.3, 126.4, 129.3, 129.6, 131.5, 134.6, 163.5, 164.2, 164.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 458.2 (0.21), 489.4 (0.60), 526.0 nm (1.00).

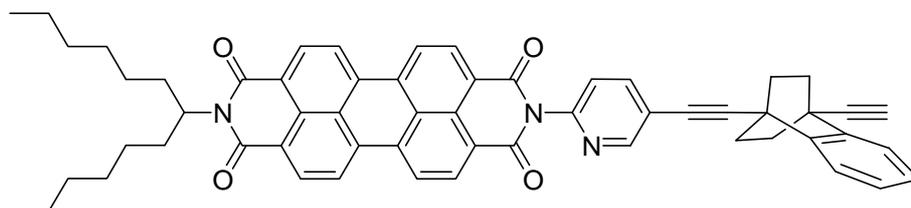
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 533.4 (1.00), 576.2 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 489 nm, $E_{489 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0146, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 721.0 (10) [M^+ +H], 539.8 (4), 338.7 (2).

HRMS (C₄₈H₅₂N₂O₄): Ber.: 721.4006 [M^+ +H]; Δ = + 0.0014
Gef.: 721.4020 [M^+ +H].

5.4.2.58 2-[5-(4-Ethynylbenzobicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (155)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 2 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (88 mg, 85 μ mol) (**9**), 1,4-Diethynylbenzobicyclo[2.2.2]octan (88 mg, 0.43 mmol) (**154**), PdCl₂(PPh₃)₂ (13 mg, 19 μ mol), CuI (3.6 mg, 19 μ mol), PPh₃ (5.0 mg, 19 μ mol), THF (5 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (400 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol = 60:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol = 60:1) = 0.30

Ausbeute: 49 mg (68 %) als roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3305.0 (w), 2923.0 (m), 2854.7 (w), 1696.5 (m), 1656.2 (s), 1592.6 (s), 1577.5 (w), 1505.9 (w), 1480.5 (w), 1454.9 (w), 1431.3 (w), 1403.7 (m), 1338.4 (s), 1251.3 (m), 1198.9 (w), 1174.5 (m), 1138.5 (w), 1124.0 (w), 1174.5 (w), 1047.8 (w), 1025.6 (w), 964.6 (w), 926.9 (w), 850.4 (m), 808.7 (s), 775.3 (w), 742.9 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.67-1.80 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}$), 1.83-1.91 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.14-2.28 (m, 6 H, $4 \times \text{CH}$, $\beta\text{-CH}_2$), 2.54 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.34-7.39 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.43 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.65-7.68 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.05 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.61-8.72 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.85 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 33.1, 33.2, 35.0, 35.8, 54.8, 72.9, 81.4, 86.3, 96.6, 121.4, 122.5, 122.7, 123.0, 123.4, 123.6, 126.4, 126.7, 126.9, 127.0, 129.5, 130.0, 131.8, 134.2, 135.4, 139.9, 139.9, 141.1, 147.8, 147.8, 152.6, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.8 (0.21), 491.2 (0.60), 527.8 nm (1.00).

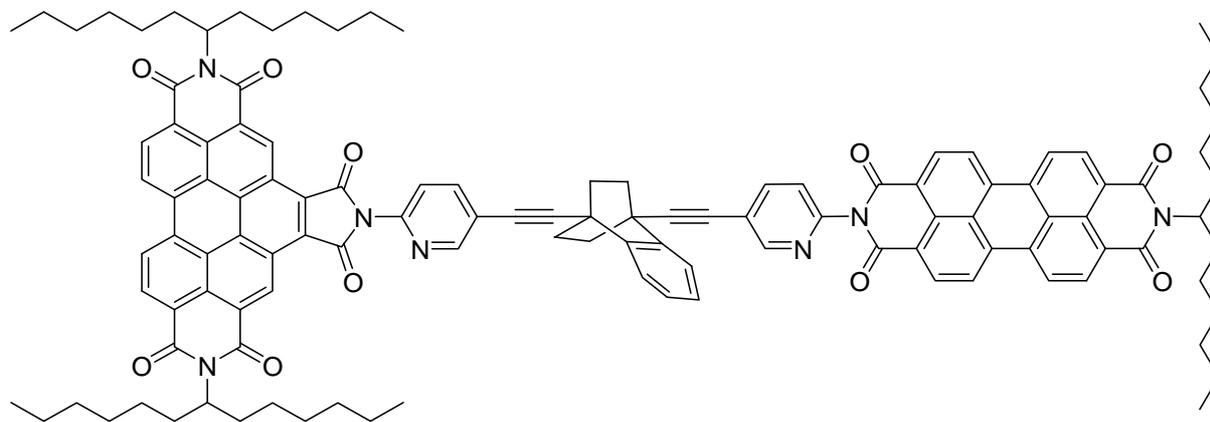
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 579.3 (0.51), 626.8 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0153$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB^+): m/z (%): 854.3 (38) [M^+], 672.2 (29), 642.2 (13), 373.1 (100), 345.2 (63).

HRMS ($\text{C}_{58}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 854.3958 [M^+]; $\Delta = -0.0010$
Gef.: 854.3948 [M^+].

5.4.2.59 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinylbenzobicyclo[2.2.2]octan-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (156)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-[5-(4-Ethinylbenzobicyclo[2.2.2]octan-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (39 mg, 46 µmol) (**155**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (58 mg, 55 µmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (3.5 mg, 5.0 µmol), CuI (1.0 mg, 5.0 µmol), PPh₃ (1.3 mg, 5.0 µmol), THF (5 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (400 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 65:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 60:1) = 0.40

Ausbeute: 32 mg (39 %) orangener Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.0 (m), 2853.7 (w), 1776.2 (w), 1701.1 (m), 1659.0 (s), 1626.1 (w), 1593.4 (m), 1521.2 (w), 1466.9 (w), 1431.8 (w), 1404.3 (w), 1364.0 (m), 1338.0 (s), 1316.9 (s), 1246.6 (m), 1199.2 (w), 1167.5 (w), 1123.2 (w), 1105.1 (w), 1024.2 (w),

964.6 (w), 940.2 (w), 850.7 (w), 809.9 (s), 775.5 (w), 764.9 (w), 746.3 (m), 724.1 (w), 697.6 (w), 659.5 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80-0.88 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.19-1.49 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.76-1.93 (m, 6 H, 4 \times CH, β - CH_2), 1.95-2.02 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.22-2.41 (m, 10 H, 4 \times CH, 3 \times β - CH_2), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.27-5.36 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.40 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.41-7.46 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.72-7.77 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.79 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.07 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.17 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.38-8.66 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.88 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.92 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.07-9.28 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.37 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 22.7, 27.0, 27.1, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 33.1, 33.2, 35.8, 54.8, 55.3, 81.5, 96.4, 96.6, 122.8, 123.0, 123.2, 123.7, 124.0, 126.9, 127.2, 131.7, 135.0, 140.0, 141.2, 152.2, 152.6, 163.1, 166.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 380.0 (35400), 437.0 (35500), 466.6 (69100), 491.0 (49300), 527.8 nm (86400).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 578.4 (0.51), 627.5 nm (0.12).

(CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 578.4 (0.50), 627.8 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0141, Referenz: **C-25** mit Φ = 1.00): 1.00.

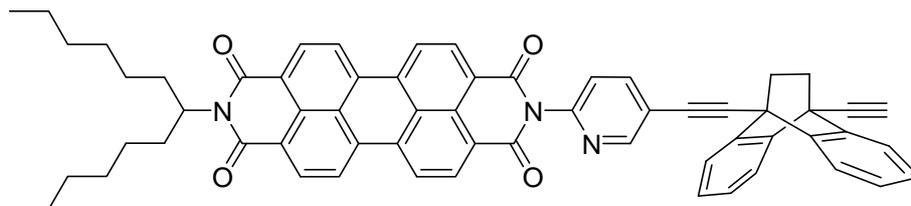
(CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437\text{nm}/1\text{cm}}$ = 0.0113, Referenz: **C-25** mit Φ = 1.00): 0.93.

MS (FAB^+): m/z (%): 1777.7 (1) [M^+ +H], 1594.5 (0.7), 1412.3 (0.4), 1231.3 (0.5).

HRMS ($\text{C}_{117}\text{H}_{113}\text{N}_7\text{O}_{10}$): Ber.: 1776.8627 [M^+]; Δ = - 0.0020
Gef.: 1776.8607 [M^+].

C ₁₁₇ H ₁₁₃ N ₇ O ₁₀ (1777.2):	Ber.	C 79.07,	H 6.41,	N 5.52;
	Gef.	C 78.76,	H 6.56,	N 5.33.

5.4.2.60 2-[5-(8-Ethinyldibenzobicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (163)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 90 min.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'ef']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.152 g, 0.197 mmol) (**9**), 9,10-Bis(ethynyl)-9,10-ethanoanthracen (0.250 g, 0.983 mmol) (**162**), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.028 g, 0.039 mmol), CuI (0.008 g, 0.039 mmol), PPh₃ (0.010 g, 0.039 mmol), THF (10 mL), Triethylamin (5.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (500 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 30:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.16

Ausbeute: 115 mg (65 %) leuchtend oranger Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3306.9 (w), 3063.8 (w), 2951.8 (w), 2924.5 (m), 2852.4 (w), 1693.3 (m), 1656.2 (s), 1592.9 (m), 1578.2 (m), 1506.5 (w), 1470.0 (w), 1455.4 (m), 1431.5 (m), 1405.2 (m), 1372.4 (m), 1341.7 (s), 1285.0 (w), 1253.4 (m), 1203.5 (m), 1175.3 (m), 1140.7 (w), 1123.8 (w), 1107.0 (w), 1032.7 (w), 1021.2 (w), 965.5 (m), 935.1 (w), 886.8 (w), 873.9 (w), 856.8 (m), 810.9 (s), 801.4 (m), 779.8 (w), 767.4 (m), 758.2 (m), 747.7 (m), 726.7 (m), 696.1 (w), 677.1 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.12-1.34 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.76-1.86 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.98-2.10 (m, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.12-2.24 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.92 (s, 1 H, $1 \times \text{CH}_{\text{Alkin}}$), 5.09-5.16 (m, 1 H, N-CH), 7.19-7.24 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.47 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.66-7.72 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.18 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.56-8.70 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.96 ppm (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 35.0, 35.0, 43.7, 44.4, 54.8, 76.8, 81.9, 92.4, 122.1, 122.3, 123.0, 123.4, 126.3, 126.5, 126.6, 126.7, 129.5, 130.0, 131.1, 131.8, 134.1, 135.3, 140.6, 163.3$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460.0 (15800), 491.0 (44000), 527.8 nm (73300).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.1 (1.00), 579.1 nm (0.48).

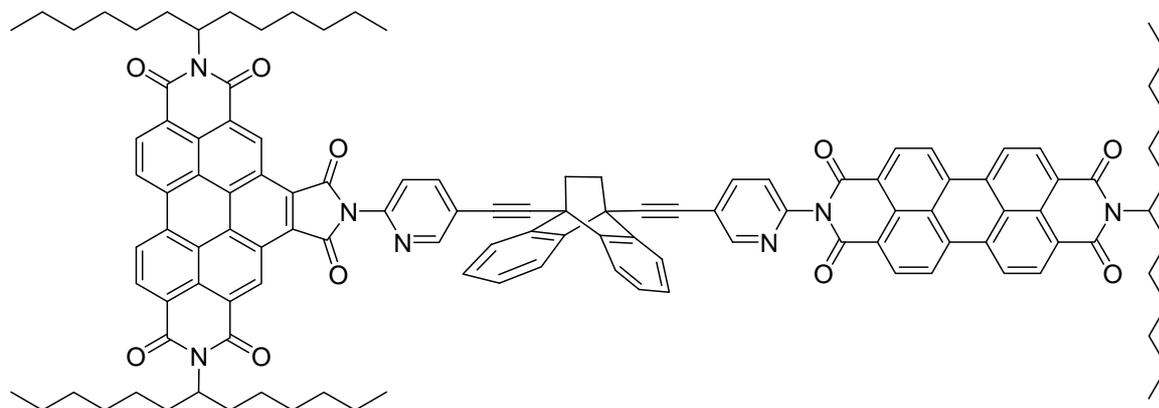
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0262$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 902.5 (6) [$M^+ + \text{H}$], 874 (2), 692 (2).

HRMS ($\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_3$): Ber.: 902.3958 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = -0.0005$
 Gef.: 902.3963 [$M^+ + \text{H}$].

$\text{C}_{62}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{N}_3$ (902.1): Ber.: C 82.55, H 5.70, N 4.66;
 Gef.: C 82.32, H 5.73, N 4.57.

5.4.2.61 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-1-ethinyldibenzobicyclo[2.2.2]octan-4-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (164)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-[5-(8-Ethinyldibenzobicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.094 g, 0.10 mmol) (**163**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (0.121 g, 0.115 mmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.007 g, 0.01 mmol), CuI (0.002 g, 0.01 mmol), PPh₃ (0.003 g, 0.01 mmol), THF (15 mL), Triethylamin (7.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (500 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f-Wert (Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.18

Ausbeute: 48 mg (25 %) oranger Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2923.8 (w), 2853.0 (w), 1776.8 (w), 1701.9 (m), 1660.2 (s), 1593.5 (m), 1578.3 (w), 1456.4 (w), 1404.1 (w), 1364.2 (m), 1339.5 (s), 1317.6 (s), 1247.5 (m), 1167.2 (w), 1123.3 (w), 1105.2 (w), 1023.3 (w), 964.2 (w), 850.7 (w), 809.9 (s), 779.5 (w), 764.6 (m), 746.5 (m), 725.1 (w), 659.4 cm⁻¹ (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.77-0.90 (m, 18 H, $6 \times \text{CH}_3$), 1.16-1.51 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 1.87-1.95 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.97-2.07 (m, 6 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$, $2 \times \text{CH}$), 2.12-2.18 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}$), 2.22-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.32-2.42 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.22 (m, 1 H, N-CH), 5.27-5.38 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.28-7.36 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.49 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.77-7.86 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.90 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.24 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.35 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.37-8.71 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.05 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.08-9.32 (m, 5 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 10.35 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 27.1, 29.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 34.9, 35.2, 44.4, 44.5, 54.9, 55.3, 85.5, 92.2, 92.4, 121.0, 121.8, 122.3, 122.4, 122.8, 123.0, 123.1, 123.9, 124.8, 126.0, 126.3, 126.7, 126.8, 127.5, 127.9, 129.2, 129.8, 130.8, 131.6, 133.0, 133.8, 134.9, 140.6, 141.4, 141.4, 144.7, 148.3, 152.3, 152.7, 163.1, 166.1 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 380.0 (47400), 411.2 (17500), 437.2 (42600), 466.6 (73100), 491.0 (55900), 527.8 nm (91100).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 578.5 (0.41), 628.0 nm (0.10).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.0 (1.00), 578.4 nm (0.50).

Fluoreszenzquantenausbeute

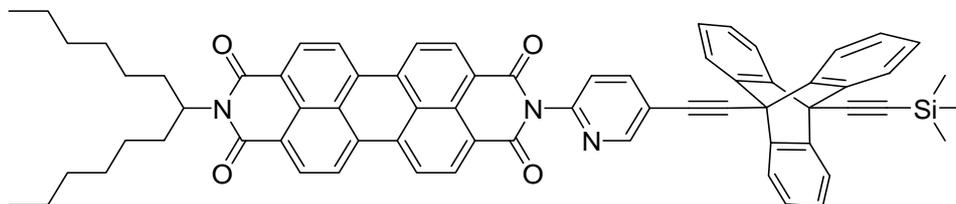
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0094$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0071$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.94.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1825.6 (5) [$M^+ + \text{H}$], 1797.7 (5), 1615.4 (3), 1432.3 (3), 1250.2 (3), 1222.2 (2), 1031.2 (1), 810.2 (2), 741.2 (1), 668.2 (2), 596.2 (2), 561.2 (2), 484.2 (2), 413.2 (5), 391.2 (6), 373.2 (16), 345.2 (12), 275.2 (6), 55 (15), 41 (16).

$\text{C}_{121}\text{H}_{113}\text{N}_7\text{O}_{10}$ (1825.2): Ber.: C 79.62, H 6.24, N 5.37;
Gef.: C 79.41, H 6.29, N 5.27.

5.4.2.62 2-(1-Hexylheptyl)-9-{5-[10-(trimethylsilylethynyl)tritypcen-9-ylethynyl]pyridin-2-yl}anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (169)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 16 h.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (178 mg, 230 µmol) (**9**), [(10-Ethynyltritypcen-9-yl)ethynyl]trimethylsilan (**168**) (46 mg, 0.21 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (18 mg, 25 µmol), CuI (4.8 mg, 25 µmol), PPh₃ (6.6 mg, 25 µmol), THF (5 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.15

Ausbeute: 92 mg (39 %) leuchtend oranger Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063.4 (w), 2952.3 (w), 2926.8 (w), 2857.5 (w), 2361.9 (w), 2334.2 (w), 2178.8 (w), 1710.8 (m), 1697.3 (s), 1657.5 (s), 1593.8 (m), 1578.3 (m), 1505.8 (w), 1452.8 (m), 1431.9 (m), 1404.6 (m), 1340.9 (s), 1250.6 (s), 1201.1 (m), 1174.2 (m), 1124.6 (m), 1106.6 (w), 1072.2 (w), 1030.4 (w), 966.7 (m), 851.6 (s), 810.1 (s), 783.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.48 (s, 9 H, 3 × CH₃), 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.42 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82-1.94 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20-2.33 (m, 2 H, β -CH₂), 5.14-5.25 (m, 1 H, N-CH), 7.12-7.18 (m, 6 H, 6 × CH_{aromat.}), 7.58 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{pyridin}), 7.73-7.84 (m, 6 H, 6 × CH_{aromat.}), 8.37 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ⁴J(H,H) = 2.4 Hz, 1 H, CH_{pyridin}), 8.64-8.80 (m, 8 H, 8 × CH_{perylene}), 9.18 ppm

(d, $^4J(\text{H,H}) = 2.4 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.3, 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4, 52.8, 53.1, 54.9, 88.5, 89.0, 98.3, 99.4, 120.7, 122.1, 122.4, 122.5, 123.0, 123.1, 123.5, 124.0, 125.8, 125.9, 126.2, 126.5, 126.8, 129.5, 130.1, 131.9, 134.2, 135.5, 141.6, 143.1, 143.3, 148.7, 152.9, 163.4 \text{ ppm}$.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{exc}} (E_{\text{rel}}) = 460.0 (0.23), 491.4 (0.60), 528.0 \text{ nm} (1.00)$.

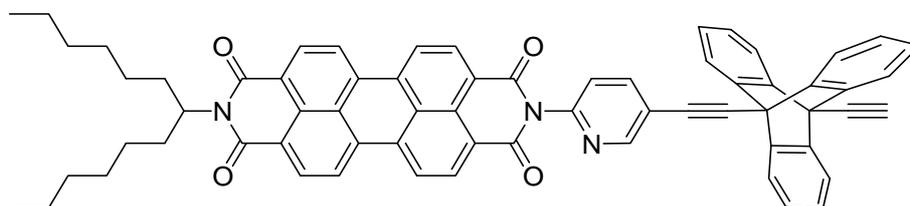
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 536.4 (1.00), 578.4 (0.40), 624.6 \text{ nm} (0.07)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$, $E_{491\text{nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0146$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB^+): m/z (%): 1023.1 (9) [$M^+ + \text{H}$], 1022.1 (3) [M^+], 951.1 (2), 840.9 (4), 768.8 (1).

HRMS ($\text{C}_{69}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$): Ber.: 1022.4348 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = + 0.0005$
 Gef.: 1022.4353 [$M^+ + \text{H}$].

5.4.2.63 2-[5-(10-Ethynyl-9,10-triptycen-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (170)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.5:

2-(1-Hexylheptyl)-9-{5-[10-(trimethylsilylethynyl)triptycen-9-ylethynyl]pyridin-2-yl}anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (80 mg, 78 μmol) (**169**), TBAF (0.15 mmol, 0.15 mL, 1 M in THF), THF (6 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f -Wert (CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.30

Ausbeute: 59 mg (80 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3297.6 (w), 3063.4 (w), 2923.7 (m), 2855.3 (w), 1696.9 (s), 1657.1 (s), 1593.2 (s), 1578.5 (s), 1453.2 (m), 1431.0 (m), 1405.2 (m), 1369.6 (w), 1339.9 (s), 1250.7 (s), 1197.1 (m), 1173.2 (m), 1124.6 (w), 1105.9 (w), 1031.1 (w), 964.7 (w), 852.5 (m), 809.9 (m), 800.6 (m), 781.9 (w), 745.9 cm⁻¹ (s).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.15-1.40 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.81-1.95 (m, 2 H, β -CH₂), 2.17-2.35 (m, 2 H, 2 H, β -CH₂), 3.33 (s, 1 H, CH_{Alkin}) 5.11-5.27 (m, 1 H, N-CH), 7.11-7.19 (m, 6 H, 6 × CH_{aromat.}), 7.60 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.77-7.84 (m, 6 H, 6 × CH_{aromat.}), 8.38 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.64-8.80 (m, 8 H, 8 × CH_{Perylen}), 9.18 ppm (d, ⁴J(H,H) = 2.3 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 52.3, 52.9, 64.8, 77.9, 81.0, 88.3, 89.0, 120.7, 122.2, 122.4, 123.0, 123.1, 124.0, 125.9, 126.0, 126.8, 129.5, 130.1, 131.9, 134.3, 135.5, 141.6, 143.0, 148.8, 152.9, 163.4 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 460.4 (18500), 491.0 (47200), 527.8 nm (80300).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 578.5 (0.50), 628.3 nm (0.12).

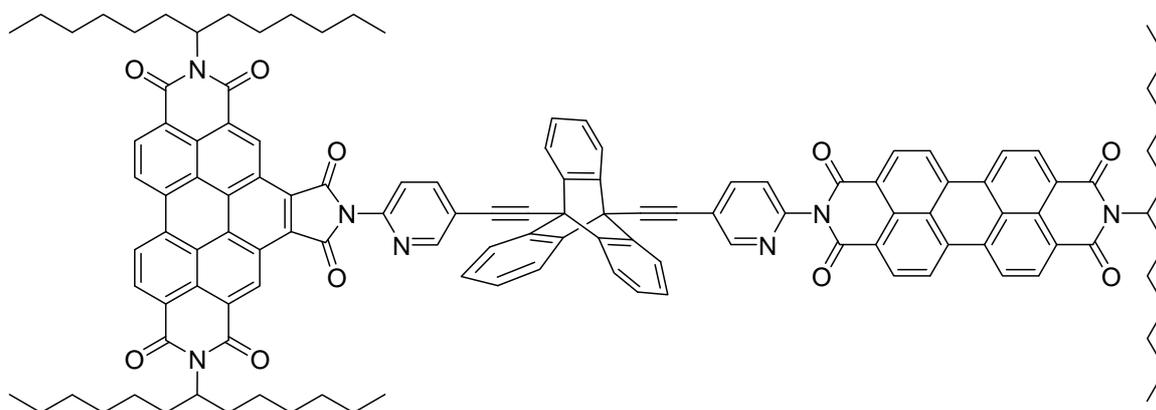
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, $E_{491\text{nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0157, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 951.0 (7) [M^+ +H], 874.0 (1), 768.7 (2), 692 (1), 3910 (1), 373.3 (4), 345 (2).

HRMS (C₆₆H₅₁N₃O₄): Ber.: 950.3952 [M⁺+H]; Δ = + 0.0006
 Gef.: 950.3958 [M⁺+H].

C₆₆H₅₁N₃O₄ (949.4): Ber. C 83.43 H 5.41 N 4.42;
 Gef. C 83.28 H 5.46 N 4.25.

5.4.2.64 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef]diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl-9-ethynyltritypcen-10-ylethynyl)pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'ef]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (171)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.4:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 15 h.

2-[5-(10-Ethynyl-9,10-tritypcen-9-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef]diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (49 mg, 52 μmol) (**170**), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (40 mg, 38 μmol) (**10**), PdCl₂(PPh₃)₂ (7.0 mg, 10 μmol), CuI (1.9 mg, 10 μmol), PPh₃ (2.6 mg, 10 μmol), THF (2.5 mL), Triethylamin (1.25 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (300 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 80:1) = 0.30

Ausbeute: 46 mg (40 %) leuchtend roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063.4 (w), 2952.3 (w), 2932.9 (m), 2854.2 (m), 1777.9 (w), 1722.2 (m), 1704.1 (s), 1659.2 (s), 1628.9 (m), 1593.6 (s), 1551.1 (w), 1529.8 (w), 1512.3 (w), 1500.4 (w), 1479.6 (m), 1468.0 (m), 1452.2 (m), 1431.0 (m), 1404.2 (m), 1363.6 (m), 1338.6 (s), 1316.5 (s), 1276.4 (m), 1247.8 (s), 1197.1 (m), 1167.4 (m), 1123.7 (m), 1103.9 (m), 1032.5 (w), 1020.7 (w), 964.3 (w), 887.8 (w), 849.8 (w), 809.6 (s), 782.8 (w), 746.0 (s), 699.0 (w), 659.7 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.76-0.92 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.18-1.51 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.84-1.94 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.94-2.06 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.31 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.33-2.46 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.24 (m, 1 H, N-CH), 5.30-5.38 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.18-7.24 (m, 6 H, 6 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 7.63 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.83-7.93 (m, 6 H, 6 \times $\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 8.00 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.41 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.51 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.56- 8.74 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.14-9.34 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.22 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.25 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 10.43 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 53.0, 54.9, 55.4, 89.2, 90.96, 96.45, 122.0, 122.4, 123.0, 123.2, 123.4, 124.0, 124.9, 126.1, 126.9, 130.0, 131.8, 135.3, 141.6, 143.1, 152.6, 153.0, 163.3, 166.2 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{exc} (ϵ) = 380.6 (38800), 411.2 (13000), 437.2 (40600), 466.9 (77000), 491.0 (59000), 527.2 nm (93600).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.1 (1.00), 578.8 (0.50), 627.8 nm (0.12).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 537.1 (1.00), 578.4 (0.50), 627.4 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute

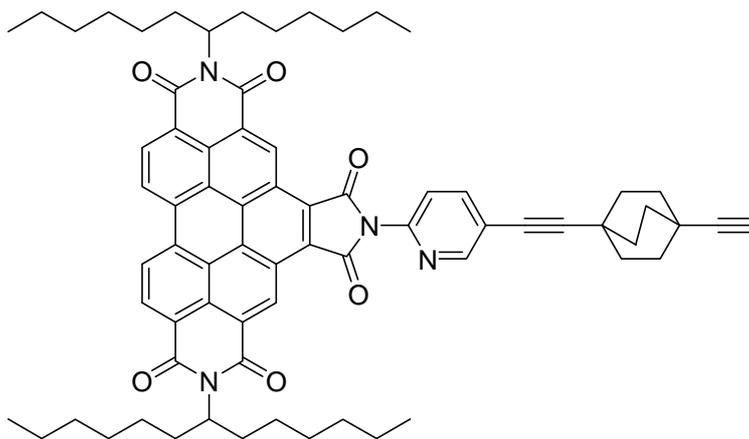
(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, E_{491nm/1 cm} = 0.0133, Referenz: **C-25** mit Φ = 1.00): 1.00.

(CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, E_{437nm/1 cm} = 0.0105, Referenz: **C-25** mit Φ = 1.00): 0.96.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1874.5 (1.0) [M⁺], 1693.2 (0.5), 1692.3 (0.4), 1510.6 (0.3), 1509.8 (0.3), 1328.5 (0.5), 1327.3 (0.5), 1251.3 (0.2), 1072.2 (0.3), 1027.2 (0.3), 373.4 (75).

C ₁₂₅ H ₁₁₃ N ₇ O ₁₀ (1871.9):	Ber.	C 80.15	H 6.08	N 5.23;
	Gef.	C 79.90	H 6.08	N 5.02.

5.4.2.65 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-[5-(1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octan)-pyridin-2-yl]benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**172**)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesvorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 2 h.

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[*ghi*]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (200 mg, 190 μmol) (**9**), 1,4-Diethynylbicyclo[2.2.2]octan (150 mg, 950 μmol) (**47**), PdCl₂(PPh₃)₂ (27 mg, 39 μmol), CuI (7.4 mg, 39 μmol), PPh₃ (10 mg, 39 μmol), THF (10 mL), Triethylamin (5.0 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol = 70:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol = 70:1) = 0.60

Ausbeute: 38 mg (19 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3254.9 (w), 2922.6 (m), 2228.6 (w), 1776.8 (w), 1724.2 (s), 1707.1 (s), 1659.8 (s), 1624.8 (m), 1593.5 (m), 1563.9 (m), 1522.2 (w), 1473.6 (m), 1455.2 (m), 1413.7 (m), 1375.3 (s), 1364.0 (s), 1344.8 (m), 1318.0 (s), 1277.9 (m), 1244.2 (m), 1205.8 (w), 1168.2 (m), 1107.8 (w), 1025.2 (w), 964.5 (w), 942.2 (w), 886.2 (w), 850.3 (m), 811.0 (s), 764.8 (s), 745.9 (m), 697.9 (m), 659.1 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.20-1.38 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.84-1.98 (m, 16 H, 6 \times CH_2 , 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.11 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 2.27-2.40 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.23-5.35 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.68 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.97 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.4 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.71 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.4 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.10-9.36 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.44 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.1, 27.0, 27.1, 29.2, 31.5, 31.6, 31.7, 32.5, 55.3, 68.2, 90.0, 101.2, 121.2, 123.3, 124.0, 125.0, 127.0, 127.8, 128.2, 133.2, 140.9, 143.9, 152.1, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 380.4 (40500), 410.9 (15600), 436.8 (38000), 467.3 (59000) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 478.0 (1.00), 511.9 nm (0.75).

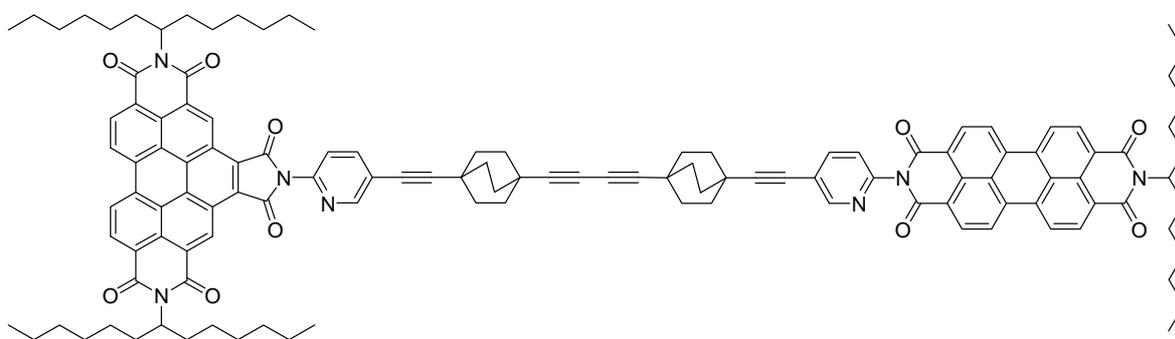
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0073, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 0.18.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1081.8 (36) [$M^+ + H$], 899.6 (35), 717.4 (100).

HRMS ($\text{C}_{71}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_6$): Ber.: 1080.5765 [M^+]; Δ = - 0.0024
Gef.: 1080.5741 [M^+].

$C_{71}H_{76}N_4O_6$ (1080.6):	Ber.	C 78.86,	H 7.08,	N 5.18;
	Gef.	C 78.57,	H 6.94,	N 5.07.

5.4.2.66 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-(5-pyridin-2-yl)-{4-[4-(4-ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl}]pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (173)



2-[5-(4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl)pyridin-2-yl]-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**50**) (20.8 mg, 25.8 μ mol), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-[5-(1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octan)pyridin-2-yl]benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (**172**) (28.0 mg, 25.8 μ mol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.0 mg, 2.9 μ mol), PPh_3 (1.0 mg, 3.8 μ mol) und CuI (1.0 mg, 5.2 μ mol) wurden in THF (3.0 mL) gelöst. Nach Zugabe von NEt_3 (1.5 mL) wurde unter Sauerstoffatmosphäre 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen, mit HCl (2 N) gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet.

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (800 \times 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f -Wert ($CHCl_3/EtOH$ 90:1) = 0.25

Ausbeute: 13 mg (27 %) als oranger Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.2 (m), 2854.9 (m), 2225.7 (w), 1776.7 (w), 1700.9 (s), 1659.0 (s), 1593.5 (s), 1578.4 (m), 1521.4 (w), 1454.5 (m), 1404.3 (m), 1364.0 (s), 1338.4 (s), 1317.2 (s), 1277.1 (m), 1247.0 (m), 1167.5 (m), 1123.6 (m), 1104.5 (m), 1024.4 (w), 964.7 (m), 849.9 (m), 810.0 (s), 765.3 (m), 745.6 (s), 697.6 (w), 659.6 cm^{-1} (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81-0.84 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.22-1.44 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.83-1.99 (m, 30 H, 12 \times CH_2 , 3 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.29-2.40 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.16-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.25-5.35 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.64 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.89 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.4 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.96 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.62-8.73 (m, 10 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$, 2 \times $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.15-9.41 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.45-10.55 ppm (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.8, 26.9, 27.0, 29.2, 29.7, 31.4, 31.5, 31.7, 31.8, 32.3, 54.8, 55.3, 65.3, 84.4, 100.9, 101.1, 121.7, 123.0, 123.3, 123.4, 124.1, 125.1, 125.7, 126.4, 127.1, 127.8, 128.3, 129.5, 130.0, 131.8, 133.3, 134.2, 135.3, 140.9, 143.9, 152.4, 163.3, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 380.0 (0.50), 436.8 (0.49), 466.6 (0.83), 491.0 (0.61), 527.8 nm (1.00).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 576.6 nm (0.40).

(CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 479.4 (0.04), 536.0 (1.00), 578.5 nm (0.40).

Fluoreszenzquantenausbeute

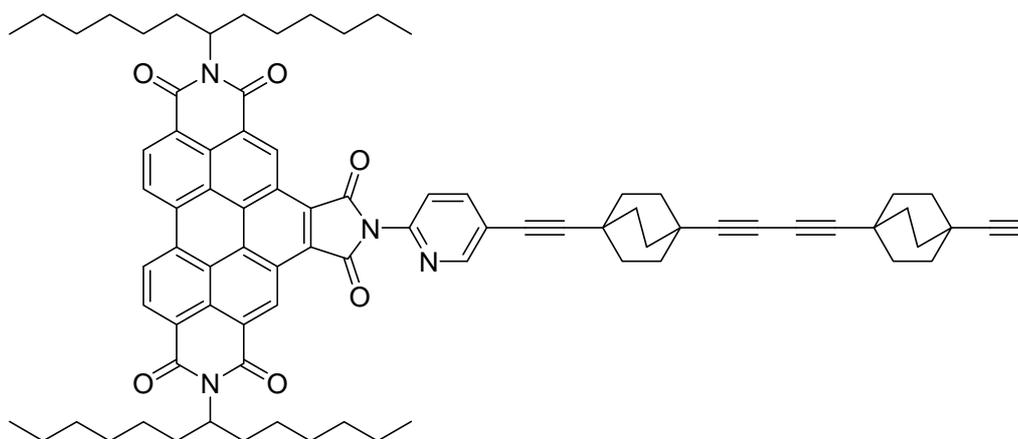
(CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm. $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0206, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 1.00.

(CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm. $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0164, Referenz: **C25** mit Φ = 1.00): 0.84.

MS (FAB^+): m/z (%): 1886.7 (0.8) [M^+ +H], 1704.3 (0.6), 1522.3 (0.4), 1339.8 (0.5).

C₁₂₅H₁₂₆N₇O₁₀ (1885.0): Ber. C 79.59, H 6.73, N 5.20;
 Gef. C 78.91, H 6.91, N 4.96.

5.4.2.67 *N,N''*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-{4-[4-(4-ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl}pyridin-2-yl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (176)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 2 h.

N,N''-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-iodopyridin-2-yl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonyl tris(dicarboximid) (130 mg, 124 µmol) (**10**), 1,4-Bis(ethynyl)bicyclo[2.2.2]octanyl-1,3-butadiin (77.0 mg, 245 µmol) (**175**), PdCl₂(PPh₃)₂ (18 mg, 25 µmol), CuI (4.8 mg, 25 µmol), PPh₃ (6.5 mg, 25 µmol), THF (6 mL), Triethylamin (3 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 90:1

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 90:1) = 0.25

Ausbeute: 11 mg (7 %) als gelber Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3306.6 (w), 2921.3 (m), 2856.5 (m), 1777.5 (w), 1721.5 (s), 1705.6 (s), 1662.7 (s), 1626.2 (w), 1595.4 (m), 1563.9 (m), 1522.9 (w), 1468.0 (m), 1454.5 (m), 1413.9 (m), 1364.5 (s), 1317.2 (s), 1278.0 (m), 1243.7 (m), 1203.8 (w), 1167.2 (m), 1140.5 (w), 1098.6 (w), 1023.9 (2), 964.6 (w), 954.1 (w), 942.7 (w), 885.9 (w), 846.4 (m), 811.2 (s), 764.4 (m), 747.0 (m), 724.6 (w), 697.9 (w), 659.1 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.38 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.83-2.00 (m, 28 H, $12 \times \text{CH}_2$, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.08 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 2.28-2.40 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.25-5.35 (m, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 7.75 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.99 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.71 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 9.08-9.35 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.33 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.0, 26.8, 26.9, 26.9, 27.0, 29.2, 31.3, 31.4, 31.5, 31.8, 32.4, 55.3, 65.2, 65.3, 68.2, 84.3, 84.4, 90.8, 101.1, 121.2, 121.6, 123.1, 123.9, 124.8, 126.9, 127.6, 127.9, 133.0, 140.9, 143.9, 152.0, 166.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 380.4 (0.71), 411.4 (0.25), 437.0 (0.63), 467.4 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 478.0 (1.00), 511.9 nm (0.75).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0153$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.10.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1238.7 (95) [M^+].

HRMS($\text{C}_{83}\text{H}_{89}\text{O}_6\text{N}_4$): Ber.: 1237.6782 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = -0.0030$
Gef.: 1237.6752 [$M^+ + \text{H}$].

(m), 1168.3 (m), 1124.5 (m), 1105.0 (m), 1025.0 (w), 964.7 (m), 941.8 (w), 849.6 (m), 810.2 (s), 765.7 (m), 745.7 (s), 724.3 (m), 697.9 (w), 659.7 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.80-0.83 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.19-1.39 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.79-1.99 (m, 42 H, 18 \times CH_2 , 3 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.28-2.38 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 5.23-5.34 (m, 2 H, 2 \times N-CH), 7.33 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.65 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.87 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 7.95 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.56-8.72 (m, 10 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$, 8 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.10-9.46 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.44 ppm (s, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.7, 26.8, 26.9, 26.9, 26.9, 27.0, 29.2, 29.2, 31.2, 31.3, 31.4, 31.7, 31.7, 32.3, 32.4, 54.8, 55.3, 65.2, 65.3, 84.3, 93.7, 100.9, 101.1, 121.4, 121.7, 122.9, 123.0, 123.3, 123.3, 123.5, 124.1, 125.0, 126.3, 126.6, 127.0, 127.7, 128.2, 129.5, 129.9, 131.7, 133.2, 134.1, 135.2, 140.9, 152.1, 154.4, 163.2, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 379.8 (0.43), 437.0 (0.42), 466.6 (0.80), 491.2 (0.57), 527.6 nm (1.00).

Fluoreszenz

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.8 (1.00), 577.9 nm (0.50).

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 477.0 (0.15), 535.8 (1.00), 578.4 nm (0.49).

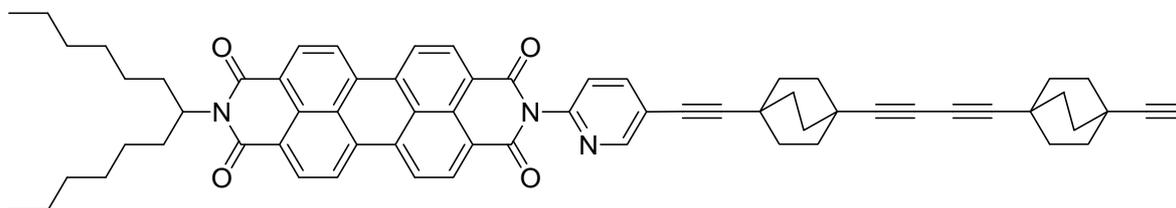
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0123$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0091$, Referenz: **C25** mit $\Phi = 1.00$): 0.67.

MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2038.5 [$M\text{-H}$].

5.4.2.69 2-(5-{4-[4-(4-Ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl}pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (178)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.3:

Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 90 min.

2-(1-Hexylheptyl)-9-(5-iodopyridin-2-yl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (39 mg, 50 µmol) (**9**), 1,4-Bis(ethynyl)bicyclo[2.2.2]octanyl-1,3-butadiin (32 mg, 0.10 mmol) (**175**), PdCl₂(PPh₃)₂ (7.0 mg, 10 µmol), CuI (1.9 mg, 10 µmol), PPh₃ (2.6 mg, 10 µmol), THF (5.0 mL), Triethylamin (2.5 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 40:1

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 40:1) = 0.60

Ausbeute: 17 mg (36 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.8 (m), 2864.1 (w), 2360.0 (w), 1696.6 (m), 1655.4 (s), 1593.0 (s), 1577.5 (m), 1453.9 (w), 1431.2 (w), 1403.5 (m), 1339.0 (s), 1250.7 (m), 1174.0 (m), 1123.5 (w), 963.7 (w), 846.9 (m), 807.9 (s), 773.1 (w), 742.0 (s), 694.9 cm⁻¹ (w).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.82 (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18-1.37 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.72-1.90 (m, 26 H, 12 × CH₂, β -CH₂), 2.06 (s, 1 H, CH_{Alkin}), 2.19-2.27 (m, 2 H, β -CH₂), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.33 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.87 (dd, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.2 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.62-8.72 ppm (m, 9 H, 8 × CH_{Perylen}, CH_{Pyridin}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 25.9, 26.8, 26.9, 29.2, 29.7, 30.9, 31.3, 31.4, 31.5, 31.7, 32.4, 32.7, 54.8, 65.2, 65.3, 68.2, 84.3, 84.4, 90.8, 100.9, 121.7, 123.1, 123.4, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 131.8, 134.3, 135.4, 140.9, 147.4, 152.4, 163.3, 165.3$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.8 (0.22), 491.2 (0.60), 528.0 nm (1.00).

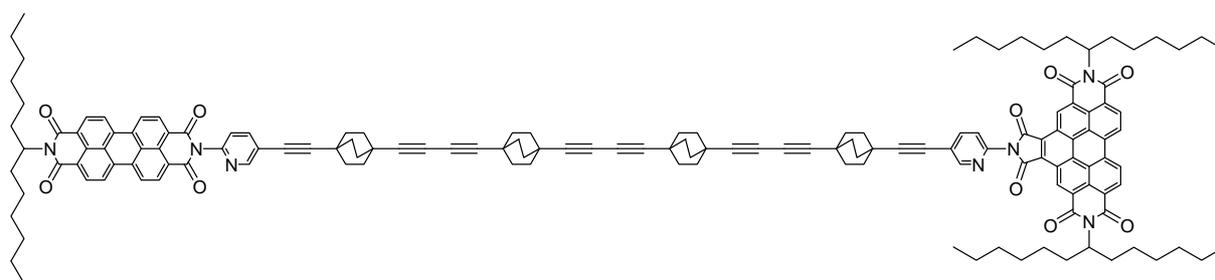
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.4 (1.00), 578.5 (0.50), 626.8 nm (0.11).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0131$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 962.6 (7) [$M^+ + \text{H}$], 961.6 [M^+], 780.3 (2).

HRMS($\text{C}_{66}\text{H}_{64}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 962.4897 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = + 0.0014$
Gef.: 962.4911 [$M^+ + \text{H}$].

5.4.2.70 2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-{4'-[3,8,9,10-tetrahydro-9-(1-hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef]diisochinolin-2(1H)-yl}-[5-{5-pyridin-2-yl-(4-{4-[4-(4-{4-(4-ethinylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-yl}buta-1,3-diinyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl}buta-1,3-diinyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl}pyridin-2-yl]-1H-pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def:7,8,9-d'ef]-diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2H,6H,10H)-hexon (179)



2-(5-{4-[4-(4-Ethinylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl}pyridin-2-yl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'ef]diisochinolin-1,3,8,10-

tetraon (178) (5.8 mg, 6.1 μmol), *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(5-{4-[4-(4-ethynylbicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diinyl]bicyclo[2.2.2]oct-1-ylethynyl}pyridin-2-yl)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (176) (2.5 mg, 2.0 μmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.4 mg, 0.6 μmol), PPh₃ (0.2 mg, 0.7 μmol) und CuI (0.2 mg, 1.0 μmol) wurden in THF (1.0 mL) gelöst. Nach Zugabe von NEt₃ (0.5 mL) wurde unter Sauerstoffatmosphäre 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen, mit HCl (2 N) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Ausbeute: 1 mg (23 %) als oranger Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

Säulenchromatographische Reinigung:

Feines Kieselgel (200 × 22 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 80:1

R_f-Wert (CHCl₃/EtOH 30:1) = 0.50

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.80-0.84 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.18-1.40 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.78-1.98 (m, 54 H, 24 × CH₂, 3 × β -CH₂), 2.20-2.39 (m, 6 H, 3 × β -CH₂), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 5.23-5.34 (m, 2 H, 2 × N-CH), 7.31 (m, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.59 (m, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.87 (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 7.93 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{Pyridin}), 8.64-8.75 (m, 10 H, 2 × CH_{Pyridin}, 8 × CH_{Perylen}), 9.17-9.49 (m, 4 H, 4 × CH_{Perylen}), 10.55 ppm (s, 2 H, 2 × CH_{Perylen}).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*E*_{rel}) = 380.0 (0.47), 436.8 (0.46), 466.6 (0.80), 490.6 (0.61), 527.6 nm (1.00).

Fluoreszenz

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (*I*_{rel}) = 535.2 (1.00), 578.2 nm (0.51).

(CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (*I*_{rel}) = 476.7 (0.24), 535.4 (1.00), 577.9 nm (0.49).

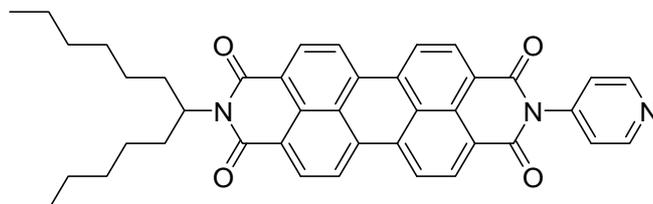
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491 nm, *E*_{491 nm / 1 cm} = 0.0204, Referenz: C25 mit Φ = 1.00): 1.00.

(CHCl₃, λ_{exc} = 437 nm, *E*_{437 nm / 1 cm} = 0.0154, Referenz: C25 mit Φ = 1.00): 0.52.

MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2195.0 [$M-H$].

5.4.2.71 2-(1-Hexylheptyl)-9-pyridin-4-ylanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon^[136] (180)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.1:

9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.30 g, 0.52 mmol) (**5**), 4-Aminopyridin (98 mg, 1.0 mmol), Imidazol (10 g), EtOH (10 mL), Salzsäure (2 M, 75 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.35

Ausbeute: 0.22 g (65 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.9 (m), 2852.9 (w), 1695.4 (s), 1652.6 (s), 1589.7 (s), 1576.0 (m), 1505.6 (w), 1456.0 (w), 1431.1 (w), 1402.8 (m), 1339.1 (s), 1250.0 (m), 1173.8 (m), 1149.8 (w), 1124.0 (w), 1064.9 (w), 964.1 (w), 964.1 (w), 843.9 (w), 825.5 (w), 809.2 (s), 787.0 (m), 742.9 (s), 702.1 (w), 697.9 (w), 667.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.17-1.36 (m, 16 H, 8 × CH_2), 1.83-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.14-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.36 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 4.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.58-8.71 (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.85 ppm (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 4.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 31.7, 32.3, 54.9, 122.7, 123.0, 123.5, 124.0, 126.3, 126.7, 129.5, 129.8, 131.8, 132.0, 134.0, 135.5, 143.0, 151.2, 162.8$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 460.0 (19300), 491.0 (52500), 527.6 nm (85300).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.1 (1.00), 580.3 (0.51), 626.2 nm (0.12).

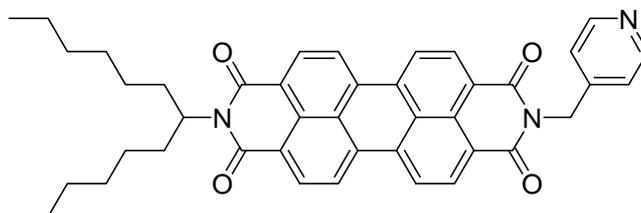
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0130$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 650.8 (100) [$M^+ + \text{H}$], 649.8 (13) [M^+], 468.5 (39), 373.3 (32).

HRMS ($\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 650.3019 [M^+]; $\Delta = -0.0018$
 Gef.: 650.3001 [M^+].

$\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4$ (649.8): Ber. C 77.63 H 6.05 N 6.47;
 Gef. C 77.30 H 6.11 N 6.28.

5.4.2.72 2-(1-Hexylheptyl)-9-(pyridin-4-ylmethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (181)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.1:

9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.15 g, 0.26 mmol) (**5**), 4-(Aminomethyl)pyridin (50 mg, 0.46 mmol), Imidazol (5 g), EtOH (5 mL), Salzsäure (2 M, 50 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 50:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 50:1) = 0.20

Ausbeute: 92 mg (53 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.3 (w), 2924.9 (m), 2856.4 (w), 1697.4 (m), 1645.8 (s), 1592.9 (m), 1576.7 (w), 1506.0 (w), 1454.8 (w), 1435.1 (m), 1416.1 (w), 1402.9 (m), 1379.1 (w), 1338.5 (s), 1308.3 (m), 1272.4 (w), 1251.3 (m), 1220.9 (w), 1191.1 (w), 1171.0 (m), 1125.4 (w), 1107.9 (w), 1096.0 (w), 1080.1 (w), 1070.2 (w), 1003.9 (w), 985.3 (w), 856.2 (w), 809.5 (s), 799.8 (w), 780.0 (m), 745.1 (s), 719.3 (w), 665.8 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.16-1.37 (m, 16 H, 8 × CH_2), 1.83- 1.89 (m, 2 H, 2 × $\beta\text{-CH}_2$), 2.20- 2.27 (m, 2 H, 2 × $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 5.39 (s, 2 H, N- CH_2), 7.40 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 4.7 Hz, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.55 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 4.7 Hz, 2 H, 2 × N- $\text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.60-8.69 ppm (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.8, 32.3, 42.8, 54.8, 122.7, 123.0, 123.4, 126.3, 126.6, 129.5, 131.9, 135.3, 145.6, 150.0, 163.3 ppm.

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.4 (0.22), 490.6 (0.60), 527.0 nm (1.00).

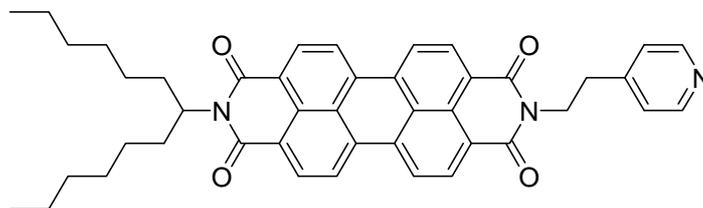
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.3 (1.00), 577.9 (0.50), 627.8 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 491 nm, $E_{491 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0127, Referenz: **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 664.8 (100) [$M^+ + \text{H}$], 663.8 (18) [M^+], 482.5 (40), 391.4 (11).

HRMS ($\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 664.3176 [M^+]; Δ = + 0.0014
Gef.: 664.3190 [M^+].

5.4.2.73 2-(1-Hexylheptyl)-9-(2-pyridin-4-yl-ethyl)anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (182)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.1:

9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.15 g, 0.26 mmol) (**5**), 4-(Aminoethyl)pyridin (48 mg, 0.39 mmol), Imidazol (5 g), EtOH (5 mL), Salzsäure (2 M, 50 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Ethanol 40:1

R_f -Wert (Chloroform/Ethanol 40:1) = 0.25

Ausbeute: 53 mg (30 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 237 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2948.4 (w), 2922.9 (m), 2853.0 (w), 1694.1 (s), 1652.8 (s), 1592.5 (s), 1576.9 (m), 1506.0 (w), 1480.6 (w), 1436.9 (m), 1402.7 (m), 1336.8 (s), 1266.5 (w), 1248.2 (m), 1220.5 (w), 1193.1 (w), 1165.9 (m), 1124.5 (w), 1105.6 (w), 1070.2 (w), 1046.4 (w), 1016.7 (w), 992.8 (w), 953.3 (w), 848.2 (w), 808.7 (s), 744.5 (s), 725.3 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.37 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.83-1.90 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.21-2.27 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 3.06-3.09 (m, 2 H, CH_2), 4.43-4.47 (m, 2 H, N- CH_2), 5.15-5.20 (m, 1 H, N-CH), 7.29 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 4.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.53 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 4.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{N-CH}_{\text{Pyridin}}$), 8.55-8.63 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 33.5, 40.7, 54.8, 122.8, 123.0, 123.2, 124.3, 126.3, 126.5, 129.3, 129.5, 131.5, 134.9, 147.5, 149.9, 163.2$ ppm.

UV/VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 458.8 (19400), 490.2 (46100), 527.0 \text{ nm} (74100)$.

Fluoreszenz ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534.8 (1.00), 576.2 (0.50), 625.2 \text{ nm} (0.11)$.

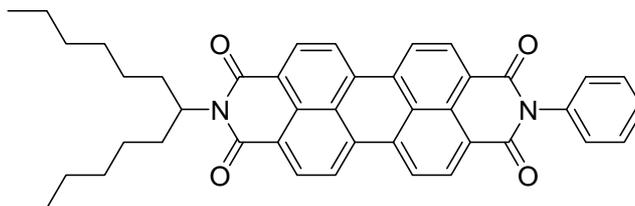
Fluoreszenzquantenausbeute ($\text{CHCl}_3, \lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}, E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0136$, Referenz: **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 677.3 (11) [M^+], 572.3 (22), 495.1 (17), 389.1 (100), 127.9 (21)

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_4$): Ber.: 677.3254 [M^+]; $\Delta = \pm 0.0000$
 Gef.: 677.3254 [M^+].

$\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_4$ (677.3):	Ber.	C 77.97	H 6.39	N 6.20;
	Gef.	C 77.72	H 6.36	N 6.13.

5.4.2.74 2-(1-Hexylheptyl)-9-phenylanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f]-diisochinolin-1,3,8,10-tetraon^[138] (183)



Ansatz entsprechend allgemeiner Synthesevorschrift 5.3.1:

9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.15 g, 0.26 mmol) (**5**), Formanilid (63 mg, 0.52 mmol), Imidazol (5 g), EtOH (5 mL), Salzsäure (2 M, 50 mL).

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (800 × 44 mm); Eluent: Chloroform

R_f -Wert (Chloroform) = 0.25

Ausbeute: 0.13 g (77 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921.0 (w), 1695.9 (m), 1652.9 (s), 1592.0 (m), 1575.9 (m), 1505.3 (w), 1433.2 (w), 1403.4 (m), 1341.8 (s), 1252.9 (m), 1177.2 (m), 1027.9 (w), 966.0 (w), 860.0 (w), 847.1 (w), 837.6 (w), 809.1 (s), 744.1 (s), 698.9 (m), 688.1 (w), 668.0 cm^{-1} (w).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH_3), 1.17-1.37 (m, 16 H, 8 × CH_2), 1.82-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.15-5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.33-7.36 (m, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.49-7.52 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.56-7.59 (m, 2 H, 2 × $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.62-8.75 ppm (m, 8 H, 8 × $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 29.7, 31.7, 32.4, 54.8, 123.1, 123.3, 126.4, 126.7, 128.6, 128.9, 129.5, 129.8, 129.8, 131.1, 131.8, 134.3, 135.1, 163.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459.2 (20400), 490.4 (54700), 527.0 nm (90500).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 496.4 (1.00), 538.7 (0.48), 588.4 nm (0.11).

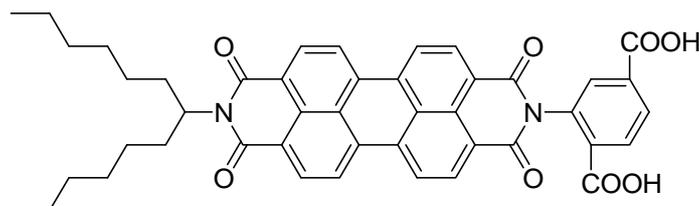
Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 490 nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0127, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (DEP/EI): m/z (%): 648.3 (17) [M^+], 443.2 (32), 181.6 (34).

HRMS ($\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber.: 648.2988 [M^+]; Δ = - 0.0008
 Gef.: 648.2980 [M^+].

C ₄₂ H ₄₀ N ₃ O ₄ (649.3):	Ber.	C 79.60,	H 6.21,	N 4.32;
	Gef.	C 79.43,	H 6.24,	N 4.27.

5.4.2.75 2-[9-(1-Hexylheptyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydro-1H-anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2-yl]terephthalsäure (184)



9-(1-Hexylheptyl)-2-benzopyrano[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10-tetraon (0.20 g, 0.35 mmol) (**5**) und 2-Aminoterephthalsäure (0.19 g, 1.1 mmol) wurden in Imidazol (1.5 g) geschmolzen und auf 130 °C gebracht. Die Reaktionsmischung ließ man 2 h rühren. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 2 × 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde der Rückstand aus einer Mischung von wenig Chloroform/Eisessig mit H₂O gefällt. Der Rest an Chloroform wurde anschließend *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (600 × 44 mm); Eluent: Chloroform/Essigsäure 20:1

R_f-Wert (Chloroform/Essigsäure 20:1) = 0.30

Ausbeute: 0.17 g (64 %) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952.5 (w), 2924.2 (m), 2855.5 (w), 1711.4 (w), 1695.0 (s), 1652.1 (m), 1592.1 (s), 1575.8 (m), 1504.7 (w), 1456.0 (w), 1432.5 (m), 1432.5 (m), 1341.4 (s), 1303.0 (w), 1252.7 (m), 1199.8 (w), 1175.6 (w), 1124.9 (w), 1108.1 (w), 966.5 (m), 854.0 (m), 808.5 (s), 743.3 (s), 658.6 cm⁻¹ (m).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (10:1), 25 °C): $\delta = 0.77$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.23-1.32 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.77-1.84 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.15-2.23 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.10-5.16 (m, 1 H, N-CH), 8.00 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7$ Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.18 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.7$ Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.56-8.64 ppm (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (10:1), 25 °C): $\delta = 14.0, 22.5, 26.9, 31.7, 32.3, 54.7, 123.0, 123.2, 123.4, 126.4, 126.7, 129.5, 130.0, 130.2, 131.6, 131.9, 132.2, 132.5, 134.9, 135.6, 135.9, 163.5, 165.8, 166.8$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 459.8 (0.22), 490.2 (0.62), 527.0 nm (1.00).

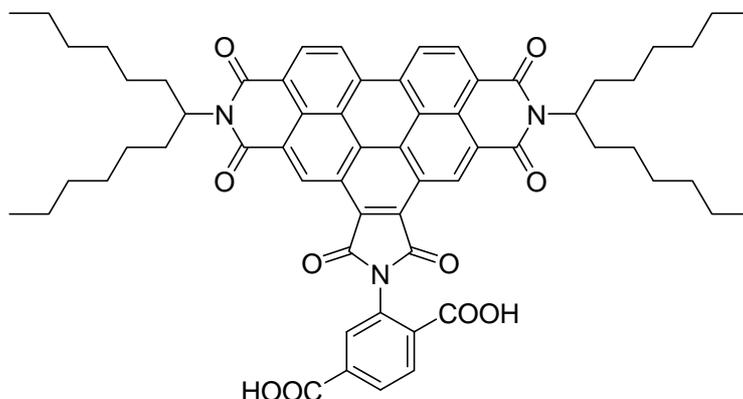
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.6 (1.00), 576.0 (0.53), 626.4 nm (0.12).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm, $E_{490 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0152$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.90.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 737.5 (22) [$M^+ + \text{H}$], 719.4 (41), 555.3 (100), 537.3 (68), 509.3 (57), 391.2 (40).

HRMS ($\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8$): Ber.: 737.2863 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = -0.0011$
 Gef.: 737.2852 [$M^+ + \text{H}$].

5.4.2.76 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(2,5-terephthalsäure)benzo[ghi]perylene-1',2':3,4:9,10-hexacarbonsäure-1',2':3,4:9,10-tris(dicarboximid) (186)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (200 mg, 236 μmol) (**6**) und 2-Aminoterephthalsäure (200 mg, 1.10 mmol) wurden in 10 mL Chinolin gelöst und 16 h bei 160 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand in CHCl_3 aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 2×100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde der Rückstand aus einer Mischung von wenig Chloroform/Eisessig mit H_2O gefällt. Der Rest an Chloroform wurde anschließend *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (400 \times 44 mm); Eluent: Eisessig/Chloroform 1:100

R_f -Wert (Eisessig/Chloroform 1:100) = 0.02

Ausbeute: 105 mg (44 %)

Schmelzpunkt: > 250 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (10:1), 25 °C): δ = 0.80 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.36 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.89-1.94 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.31-2.32 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.28 (s, 2 H, $2 \times \text{N-CH}$), 8.27-8.33 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aromat.}}$), 9.17-9.45 (m, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 10.50 ppm (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (10:1), 25 °C): δ = 14.0, 22.5, 26.9, 29.2, 31.7, 32.4, 55.2, 123.6, 124.2, 125.3, 127.8, 127.9, 128.3, 130.4, 131.3, 131.6, 132.1, 132.6, 133.4, 135.4, 166.4, 166.7, 167.2 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924.0 (m), 2854.9 (w), 2360.8 (w), 1776.6 (w), 1702.5 (s), 1660.8 (m), 1594.0 (m), 1415.2 (m), 1364.3 (s), 1319.1 (s), 1275.4 (m), 1241.0 (m), 1165.0 (m), 1115.2 (m), 974.4 (w), 941.8 (w), 848.2 (w), 812.3 (m), 748.4 (m), 659.2 cm^{-1} (m).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 410.4 (0.27), 437.2 (0.67), 466.4 nm (1.00).

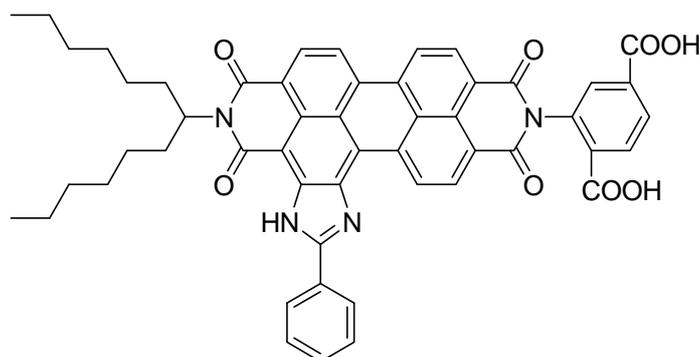
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 478.2 (1.00), 509.3 (0.65), 547.1 nm (0.24).

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , λ_{exc} = 437 nm, $E_{437 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0090, Referenz **S-13** mit Φ = 1.00): 0.10.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 1011.9 [M^+] (100), 1010.9 [M^+ -H] (30), 830.7 (18), 649.5 (12), 630.4 (34), 55.1 (27), 41 (22).

HRMS ($\text{C}_{62}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_{10}$): Ber.: 1012.4748 [M^+ +H]; Δ = - 0.0019
 Gef.: 1012.4729 [M^+ +H].

5.4.2.77 2-(1-Hexylheptyl)-11-(2,5-terephthalsäure)-5-phenylimidazolo-[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12-(2H,11H)-tetraon (187)



Eine Lösung von 11-(1-Hexylheptyl)-2-phenylisochromeno[7,8-*d*]imidazoloanthra[2,1,9-*fg*h:6,5,10-*d'e'f'*]isochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon^[152] (0.118 g, 0.171 mmol) und 2-Aminoterephthalsäure (0.093 g, 0.51 mmol) in Imidazol (0.73 g) wurde 2 h bei 130 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit wässriger Salzsäure (2 M, 2 × 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde der Rückstand aus einer Mischung von wenig Chloroform/Eisessig mit H₂O gefällt. Der Rest an Chloroform wurde anschließend *in vacuo* entfernt.

Säulenchromatographische Reinigung:

Grobes Kieselgel (400 × 44 mm); Eluent: Eisessig/Chloroform 1:20

R_f-Wert (Eisessig/Chloroform 1:20) = 0.61

Ausbeute: 76 mg (52 %) dunkelvioletter Feststoff

Schmelzpunkt: > 250 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922.1 (w), 1711.6 (m), 1686.9 (s), 1636.6 (m), 1589.7 (s), 1531.9 (w), 1455.3 (w), 1430.0 (m), 1412.5 (w), 1373.3 (m), 1342.9 (s), 1251.1(s), 1193.9 (s), 1120.0 (m), 809.6 (m), 747.7 (m), 687.3 cm⁻¹ (m).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃/(CD₃)₂SO (10:1), 25 °C): δ = 0.60-0.74 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.00-1.30 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.74-1.86 (m, 2 H, β -CH₂), 2.12-2.25 (m, 2 H, β -CH₂), 5.00-5.15 (m, 1 H, N-CH), 7.45-7.55 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 7.92-7.96 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 8.06-8.10 (m, 1 H, CH_{aromat.}), 8.12-8.20 (m, 3 H, 3 × CH_{aromat.}), 8.36-8.50 (m, 5 H, 5 × CH_{Perylen}), 10.42 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{Perylen}), 11.48-11.50 ppm (m, 1 H, NH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃/(CD₃)₂SO (10:1), 25 °C): δ = 13.9, 22.4, 26.9, 29.1, 29.5, 31.6, 32.3, 39.6, 39.7, 39.8, 40.0, 40.1, 40.3, 40.4, 121.3, 122.1, 122.4, 122.8, 123.1, 126.2, 126.6, 127.8, 129.1, 129.3, 129.8, 130.0, 130.6, 131.6, 131.9, 132.1, 132.6, 135.0, 135.2, 135.4, 136.1, 143.8, 157.5, 163.4, 163.6, 165.8, 166.7 ppm.

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 544.4 (0.58), 589.6 nm (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 545 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 600.3 (1.00), 651.0 \text{ nm} (0.43)$.

Fluoreszenzquantenausbeute (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 545 \text{ nm}$, $E_{545 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0184$, Referenz **S-13** mit $\Phi = 1.00$): 0.88.

MS (FAB^+): m/z (%): 875.5 (32) [$M^+ + \text{Na}$], 853.6 (55) [$M^+ + \text{H}$], 835.5 (39), 807.5 (40), 683.3 (18), 671.3 (100), 653.3 (78), 625.3 (73), 581.3 (23), 507.3 (33), 462.3 (23), 436.3 (29), 69.0 (22).

HRMS ($\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_8$): Ber.: 853.3237 [$M^+ + \text{H}$]; $\Delta = + 0.0013$
Gef.: 853.3250 [$M^+ + \text{H}$].

6. Anhang

6.1 Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden nach der Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) benannt, welche gemäß dem Hantzsch-Widmann-Patterson-System durchgeführt wird. Bei monochromophoren Perylenbisimiden wird der systematische Name auf den größten Heterocyclus (im Falle der Perylenbisimide ist dies Isochinolin) zurückgeführt. Bei größeren Strukturen oder multichromophoren Systemen gelingt die systematische Nomenklatur in vielen Fällen nur noch sehr schwer.

Aus diesem Grund wurde auf eine Benennung teilweise verzichtet, bzw. auf die vereinfachte in der Literatur bekannte Perylennomenklatur zurückgegriffen.

Die systematische Benennung der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen wurde zum Teil mit Unterstützung des Programms ChemDraw Ultra 7.0.1 (2002) durchgeführt.

6.2 Verwendete Einheiten und Abkürzungen

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
°C	Grad Celsius
μmol	Mikromol = 10^{-6} mol
Å	Ångström
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
ber.	berechnet
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cm^{-1}	Wellenzahl
cm^2	Quadratcentimeter
cm^3	Kubikcentimeter
CUS	Koordinativ ungesättigte Metallzentren (engl.: coordinatively unsaturated metal sites)
d	Duplett
DCM	Dichlormethan
dd	Duplett von Duplett
DEP	Direktverdampfungsprobe
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde
HBMC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR	Hochauflösung
Hz	Hertz
<i>I</i>	Intensität
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
k_{FRET}	FRET-Rate
k_{nr}	Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desaktivierung des ersten elektronisch angeregten Zustands des Donors
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Masse
M	molar
m	Multipllett

M^+	Molekülion
MAS	Magic-Angle-Spinning
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz = 10^3 Hz
MIL	Material vom Insitut Lavoisier (franz.: Matériaux de l'Instut Lavoisier)
MIMA	Mono-Imid-Mono-Anhydrid
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MOF	Metall-organisches Netzwerk (eng.: metal-organic framework)
MS	Massenspektrometrie
n	normal
N_A	Avogadrokonstante
NLDFT	Nichtlokale Dichtefunktionaltheorie
nm	Nanometer = 10^{-9} m
NMR	Kernspinspektroskopie
PCC	Pyridiniumchlorochromat
Ph	Phenyl
Por	Porosität
ppm	Teile pro Million (engl.: parts per million)
PSM	Postsynthetische Modifikation
q	Quartett
qi	Quintett
R	Abstand der Mittelpunkte der Übergangsdipolmomente der beiden Chromophore
R	organischer Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SET	Single Electron Transfer
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
T	Temperatur
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
UiO	Universitetet i Oslo (eng.: university of Oslo)
UV	ultraviolett
Vis	visible (sichtbares Licht)
w	weak (IR)
XRD	Pulverdiffraktometrie
z	Ladung

z. B.	zum Beispiel
δ	chemische Verschiebung
ε	Molarer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
τ_{D}	Fluoreszenzlebensdauer des Energiedonors
κ^2	Einfluss der relativen Orientierung der Übergangsdipolmomente der im FRET-Prozess involvierten Chromophore
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute

6.3 Ergänzende kristallographische Daten

6.3.1 Kristallographische Daten von 1,4-Diethinylbicyclo[2.2.2]octan (47)

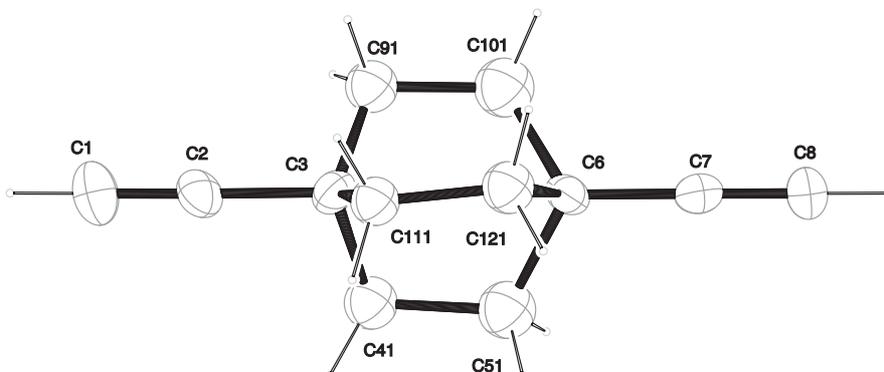


Tabelle 7: Kristallographische Daten von **47**.

47	
Summenformel	$C_{12}H_{14}$
$M_r/g\ mol^{-1}$	158.240
Kristallgröße/mm	$0.22 \times 0.08 \times 0.07$
T/K	173(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'KappaCCD'
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_1$
$a/\text{\AA}$	6.5158(3)
$b/\text{\AA}$	6.5158(3)
$c/\text{\AA}$	22.6388(11)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	961.15(8)
Z	4
Ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$	1.09355(9)
μ/mm^{-1}	0.061
Absorptionskorrektur	keine
Gemessene Reflexe	6562
R_{int}	0.0532
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0430
$\theta/^\circ$	3.25–25.28
Beobachtete Reflexe	1359
x, y (Wichtung)	0.2000, 0

Verfeinerung	constr
Flack-Parameter	1(10)
Verfeinerte Reflexe	1747
Parameter	106
Restraints	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.1153
$R_w(F^2)$	0.3649
S	1.565
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte/e Å ⁻³	0.400
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.320

Aufgrund der schlechten Datenqualität von **47** werden keine weiteren kristallographischen Daten angegeben.

6.3.2 Kristallographische Daten von 4,9-Diethinyldiamantan (70)

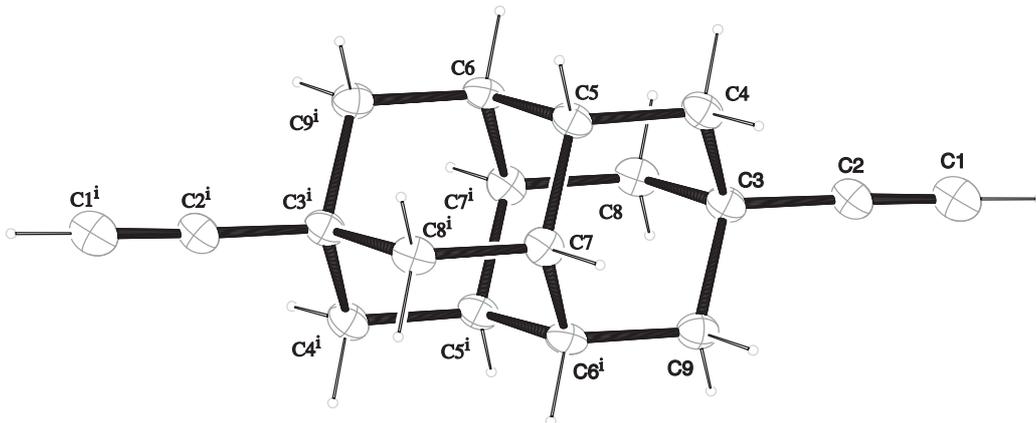


Tabelle 8: Kristallographische Daten von **70**.

70	
Summenformel	C ₁₈ H ₂₀
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	236.351
Kristallgröße/mm	0.21 × 0.19 × 0.16
T/K	173(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'Oxford XCalibur'
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	7.1566(6)
$b/\text{Å}$	6.7942(6)

$c/\text{\AA}$	13.6647(11)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94.077(8)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	662.74(10)
Z	2
Ber. Dichte/ g cm^{-3}	1.18441(18)
μ/mm^{-1}	0.066
Absorptionskorrektur	'multi-scan'
Transmissionsfaktoren	0.74914–1.00000
Gemessene Reflexe	2669
R_{int}	0.0177
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0439
$\theta/^\circ$	4.24–26.33
Beobachtete Reflexe	794
x, y (Wichtung)	0.0683, 0
Verfeinerung	constr
Verfeinerte Reflexe	1336
Parameter	82
Restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0505
$R_w(F^2)$	0.1359
S	1.053
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.515
Min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.170

Tabelle 9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome von **70**; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
C1	0.4088(3)	0.4328(4)	0.30935(15)	0.0552(8)
C2	0.3105(3)	0.3232(3)	0.35191(13)	0.0412(6)
C3	0.1903(2)	0.1971(3)	0.40786(12)	0.0356(6)
C4	–0.0183(2)	0.2239(3)	0.37254(12)	0.0384(6)
C5	–0.1415(2)	0.0969(3)	0.43336(12)	0.0355(6)
C6	–0.0928(2)	–0.1209(3)	0.42205(12)	0.0363(6)
C7	–0.1153(2)	0.1501(3)	0.54345(12)	0.0351(6)
C8	0.2392(2)	–0.0228(3)	0.39639(13)	0.0386(6)
C9	0.2171(2)	0.2499(3)	0.51814(12)	0.0377(6)

Tabelle 10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von **70**.

Atom	x	y	z	U_{iso} in \AA^2
H1	0.4865	0.5195	0.2757	0.066
H4A	-0.0539	0.3639	0.3787	0.046
H4B	-0.0374	0.1863	0.3026	0.046
H5	-0.2757	0.1179	0.41	0.043
H6	-0.112	-0.1583	0.3513	0.044
H7	-0.1494	0.2915	0.5521	0.042
H8A	0.2215	-0.0606	0.3264	0.046
H8B	0.3723	-0.0447	0.4185	0.046
H9A	0.35	0.2308	0.5416	0.045
H9B	0.1851	0.3901	0.5275	0.045

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome.

Tabelle 11: Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **70**.

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
C1	0.0559(13)	0.0627(15)	0.0467(12)	0.0034(11)	0.0025(10)	0.0053(12)
C2	0.0410(11)	0.0460(12)	0.0366(10)	0.0038(9)	0.0036(8)	0.0060(10)
C3	0.0366(10)	0.0390(11)	0.0311(9)	0.0000(8)	0.0016(7)	0.0069(9)
C4	0.0414(11)	0.0388(11)	0.0345(9)	0.0035(8)	-0.0001(8)	0.0099(9)
C5	0.0325(9)	0.0400(11)	0.0330(10)	0.0042(8)	-0.0036(8)	0.0094(8)
C6	0.0424(11)	0.0411(11)	0.0249(8)	-0.0047(8)	-0.0014(8)	0.0040(9)
C7	0.0389(10)	0.0303(10)	0.0365(9)	-0.0012(8)	0.0046(8)	0.0110(8)
C8	0.0375(9)	0.0430(11)	0.0355(9)	-0.0044(8)	0.0041(8)	0.0108(9)
C9	0.0398(10)	0.0372(11)	0.0354(9)	-0.0043(8)	-0.0013(8)	0.0051(9)

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} mit:

$T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und

$T = 2(\pi^2)\sum_j^i (h_i h_j U_{ij} A^*(i) A^*(j))$ für anisotrope Atome

$A^*(i)$ entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices

6.3.3 Kristallographische Daten von 4,9-Diethinyldiamantan (77)

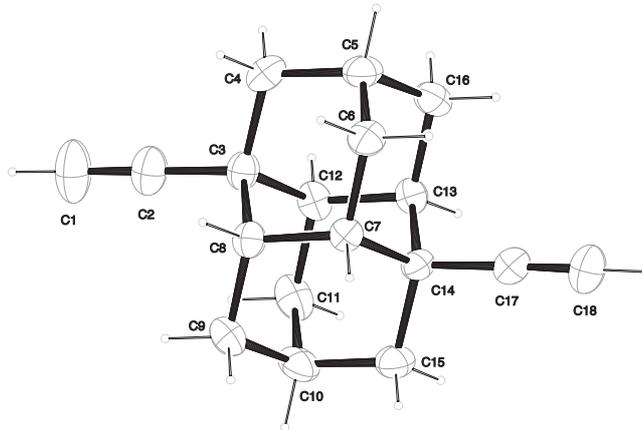


Tabelle 12: Kristallographische Daten von 77.

77	
Summenformel	$C_{18}H_{20}$
$M_r/g\ mol^{-1}$	236.351
Kristallgröße/mm	$0.27 \times 0.12 \times 0.11$
T/K	173(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'KappaCCD'
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
$a/\text{\AA}$	13.5493(5)
$b/\text{\AA}$	14.2703(3)
$c/\text{\AA}$	6.6906(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1293.64(7)
Z	4
Ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$	1.21356(7)
μ/mm^{-1}	0.068
Absorptionskorrektur	keine
Gemessene Reflexe	9369
R_{int}	0.0349
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0224
$\theta/^\circ$	3.33–27.48
Beobachtete Reflexe	1475
x, y (Wichtung)	0.0536, 0.2062
Verfeinerung	constr

Flack-Parameter	3(10)
Verfeinerte Reflexe	1605
Parameter	163
Restraints	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0372
$R_w(F^2)$	0.1005
S	1.112
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte/e Å ⁻³	0.209
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.222

Tabelle 13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome von **77**; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq} in Å ²
C1	0.02543(17)	0.2702(2)	0.8077(4)	0.0535(8)
C2	0.07758(15)	0.31197(16)	0.6970(4)	0.0382(6)
C3	0.14389(13)	0.36380(13)	0.5618(3)	0.0279(5)
C4	0.12417(14)	0.46973(13)	0.5843(4)	0.0351(6)
C5	0.19232(14)	0.52553(13)	0.4481(3)	0.0326(6)
C6	0.29978(13)	0.50520(12)	0.5045(3)	0.0298(5)
C7	0.32086(12)	0.40091(12)	0.4777(3)	0.0245(5)
C8	0.25325(12)	0.34198(12)	0.6138(3)	0.0263(5)
C9	0.27416(15)	0.23727(13)	0.5882(3)	0.0325(5)
C10	0.25567(17)	0.20900(13)	0.3702(3)	0.0351(6)
C11	0.14810(16)	0.22898(13)	0.3142(3)	0.0361(6)
C12	0.12713(13)	0.33355(13)	0.3412(3)	0.0275(5)
C13	0.19480(12)	0.39215(12)	0.2056(3)	0.0249(5)
C14	0.30428(13)	0.37074(12)	0.2575(3)	0.0242(5)
C15	0.32382(15)	0.26476(13)	0.2344(3)	0.0335(6)
C16	0.17401(14)	0.49721(12)	0.2309(3)	0.0305(6)
C17	0.37186(14)	0.42183(13)	0.1226(3)	0.0302(5)
C18	0.42670(16)	0.46052(17)	0.0123(4)	0.0418(7)

Tabelle 14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von **77**.

Atom	x	y	z	U_{iso} in Å ²
H1	-0.0164	0.2367	0.8964	0.064
H4A	0.0546	0.4834	0.5497	0.042
H4B	0.1351	0.4887	0.7249	0.042
H5	0.1787	0.594	0.4645	0.039
H6A	0.3446	0.5423	0.4184	0.036
H6B	0.3116	0.5235	0.6452	0.036
H7	0.3912	0.3884	0.5146	0.029
H8	0.2657	0.3598	0.7562	0.032
H9A	0.2306	0.2006	0.6777	0.039

H9B	0.3435	0.2237	0.6247	0.039
H10	0.2694	0.1406	0.3537	0.042
H11A	0.1361	0.2107	0.1736	0.043
H11B	0.1034	0.1919	0.4006	0.043
H12	0.0569	0.3462	0.3042	0.033
H13	0.1824	0.3743	0.0633	0.03
H15A	0.3128	0.246	0.0938	0.04
H15B	0.3934	0.251	0.2689	0.04
H16A	0.2176	0.5338	0.1415	0.037
H16B	0.1047	0.5108	0.1942	0.037
H18	0.4707	0.4916	-0.0762	0.05

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome.

Tabelle 15: Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **77**.

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
C1	0.0355(11)	0.0866(18)	0.0383(13)	0.0191(13)	-0.0017(10)	-0.0183(11)
C2	0.0310(9)	0.0542(12)	0.0293(10)	0.0040(10)	-0.0019(8)	-0.0071(9)
C3	0.0247(8)	0.0331(10)	0.0259(10)	0.0012(8)	0.0008(7)	-0.0037(7)
C4	0.0293(9)	0.0401(11)	0.0358(11)	-0.0044(10)	0.0081(9)	0.0050(7)
C5	0.0337(10)	0.0237(8)	0.0403(12)	-0.0035(9)	0.0038(9)	0.0034(7)
C6	0.0323(9)	0.0248(8)	0.0323(11)	-0.0055(8)	0.0011(8)	-0.0049(7)
C7	0.0221(7)	0.0273(8)	0.0240(9)	-0.0009(8)	-0.0026(7)	-0.0004(6)
C8	0.0274(8)	0.0297(8)	0.0219(9)	-0.0014(8)	-0.0021(7)	-0.0032(6)
C9	0.0369(9)	0.0301(9)	0.0305(10)	0.0068(9)	-0.0056(9)	0.0000(8)
C10	0.0510(12)	0.0195(8)	0.0347(11)	-0.0016(8)	-0.0042(10)	0.0013(7)
C11	0.0473(11)	0.0300(9)	0.0310(11)	0.0015(8)	-0.0085(9)	-0.0130(8)
C12	0.0257(8)	0.0300(9)	0.0268(10)	0.0030(8)	-0.0050(8)	-0.0059(7)
C13	0.0251(8)	0.0269(8)	0.0228(9)	0.0012(8)	-0.0035(8)	-0.0027(6)
C14	0.0248(8)	0.0239(8)	0.0240(9)	-0.0024(7)	0.0016(7)	0.0007(6)
C15	0.0407(10)	0.0277(9)	0.0320(11)	-0.0046(9)	0.0004(9)	0.0067(8)
C16	0.0283(9)	0.0269(9)	0.0362(11)	0.0053(9)	-0.0026(8)	0.0027(7)
C17	0.0275(8)	0.0341(9)	0.0290(10)	-0.0032(8)	0.0013(8)	0.0006(7)
C18	0.0358(10)	0.0542(13)	0.0355(12)	0.0018(10)	0.0066(10)	-0.0067(9)

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} mit:

$T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und

$T = 2(\pi^2)\sum_j^i (h_i h_j U_{ij} A^*(i) A^*(j))$ für anisotrope Atome

$A^*(i)$ entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices

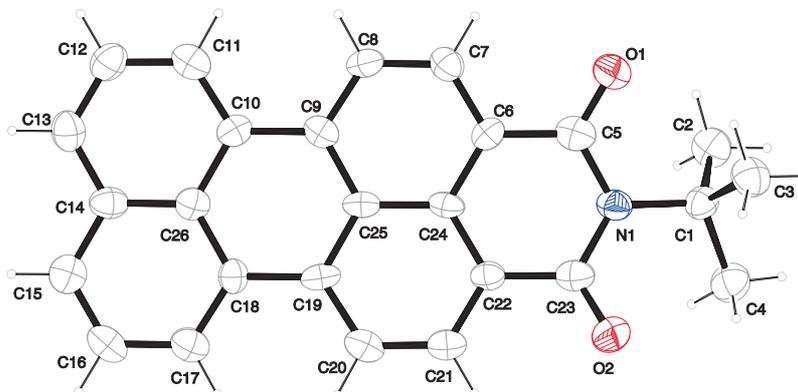
6.3.4 Kristallographische Daten von *N*-(*tert*-Butyl)perylene-3,4-dicarboximid (97)

Tabelle 16: Kristallographische Daten von 97.

97	
Summenformel	$C_{26}H_{19}NO_2$
$M_r/g\ mol^{-1}$	377.435
Kristallgröße/mm	$0.09 \times 0.08 \times 0.02$
T/K	173(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'KappaCCD'
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
$a/\text{\AA}$	11.4395(16)
$b/\text{\AA}$	10.3440(14)
$c/\text{\AA}$	29.606(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3503.3(8)
Z	8
Ber. Dichte/ $g\ cm^{-3}$	1.4312(3)
μ/mm^{-1}	0.090
Absorptionskorrektur	keine
Gemessene Reflexe	5797
R_{int}	0.1117
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0841
$\theta/^\circ$	3.28–21.02
Beobachtete Reflexe	1114
x, y (Wichtung)	0.0520, 0.8447
Verfeinerung	constr

Verfeinerte Reflexe	1850
Parameter	265
Restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0605
$R_w(F^2)$	0.1370
S	1.089
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte/e Å ⁻³	0.182
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.188

Tabelle 17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome von **97**; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq} in Å ²
O1	0.7326(3)	0.6251(3)	0.15867(11)	0.0460(14)
O2	0.4704(3)	0.3075(3)	0.18285(12)	0.0493(16)
N1	0.6320(3)	0.4375(4)	0.17317(13)	0.0343(16)
C1	0.6684(4)	0.4410(4)	0.22259(16)	0.0347(17)
C2	0.8025(4)	0.4431(5)	0.22420(16)	0.045(2)
C3	0.6134(4)	0.5576(4)	0.24608(17)	0.046(2)
C4	0.6335(4)	0.3160(4)	0.24689(17)	0.047(2)
C5	0.6796(4)	0.5305(5)	0.14424(18)	0.038(2)
C6	0.6688(4)	0.5089(5)	0.09505(16)	0.0297(19)
C7	0.7242(4)	0.5909(4)	0.06502(17)	0.0350(19)
C8	0.7204(4)	0.5686(4)	0.01920(17)	0.0347(19)
C9	0.6607(4)	0.4633(4)	0.00104(16)	0.0300(19)
C10	0.6580(4)	0.4379(4)	-0.04778(16)	0.0317(17)
C11	0.7172(4)	0.5143(5)	-0.07872(17)	0.0377(19)
C12	0.7116(4)	0.4906(5)	-0.12502(17)	0.042(2)
C13	0.6478(4)	0.3892(5)	-0.14110(17)	0.043(2)
C14	0.5873(4)	0.3070(5)	-0.11147(18)	0.0367(19)
C15	0.5224(4)	0.2016(5)	-0.12770(18)	0.043(2)
C16	0.4644(4)	0.1216(5)	-0.09882(19)	0.043(2)
C17	0.4678(4)	0.1445(5)	-0.05229(19)	0.040(2)
C18	0.5292(4)	0.2483(5)	-0.03451(16)	0.0297(19)
C19	0.5310(4)	0.2749(4)	0.01451(18)	0.0313(19)
C20	0.4674(4)	0.2030(5)	0.04566(19)	0.0390(19)
C21	0.4712(4)	0.2295(5)	0.09175(18)	0.038(2)
C22	0.5397(4)	0.3273(5)	0.10847(16)	0.0293(19)
C23	0.5427(5)	0.3549(5)	0.15730(18)	0.037(2)
C24	0.6038(4)	0.4041(4)	0.07838(16)	0.0287(19)
C25	0.5990(4)	0.3799(4)	0.03074(17)	0.0293(19)
C26	0.5922(4)	0.3294(4)	-0.06426(18)	0.0317(19)

Tabelle 18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von **97**.

Atom	x	y	z	U_{iso} in \AA^2
H2A	0.8311	0.523	0.2103	0.067
H2B	0.8333	0.3685	0.2076	0.067
H2C	0.8285	0.4391	0.2557	0.067
H3A	0.5281	0.5517	0.2441	0.069
H3B	0.6399	0.6372	0.2313	0.069
H3C	0.6371	0.5588	0.2779	0.069
H4A	0.6532	0.2416	0.2279	0.071
H4B	0.5491	0.3167	0.2527	0.071
H4C	0.6757	0.3099	0.2756	0.071
H7	0.7656	0.6638	0.0762	0.042
H8	0.7595	0.6266	-0.0006	0.042
H11	0.7628	0.5848	-0.0681	0.045
H12	0.7524	0.5453	-0.1454	0.05
H13	0.6443	0.374	-0.1727	0.052
H15	0.5189	0.1859	-0.1593	0.052
H16	0.4216	0.0501	-0.1103	0.052
H17	0.4273	0.0878	-0.0325	0.047
H20	0.4201	0.1337	0.0352	0.047
H21	0.4255	0.179	0.1119	0.046

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$) für isotrope Atome.

Tabelle 19: Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **97**.

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
O1	0.055(3)	0.039(2)	0.044(2)	-0.0018(19)	-0.0037(19)	-0.009(2)
O2	0.047(3)	0.059(2)	0.042(3)	0.003(2)	0.0055(19)	-0.014(2)
N1	0.036(3)	0.028(2)	0.039(3)	0.002(2)	-0.003(2)	-0.003(2)
C1	0.039(3)	0.031(3)	0.034(3)	0.002(3)	0.003(2)	0.002(3)
C2	0.038(4)	0.049(3)	0.047(4)	0.002(3)	-0.004(3)	0.004(3)
C3	0.052(4)	0.038(3)	0.048(4)	-0.004(3)	-0.002(3)	0.004(3)
C4	0.054(4)	0.042(3)	0.045(4)	0.006(3)	-0.002(3)	0.002(3)
C5	0.034(4)	0.030(4)	0.050(4)	0.004(3)	-0.007(3)	0.005(3)
C6	0.027(3)	0.031(3)	0.031(4)	0.006(3)	0.002(3)	0.005(3)
C7	0.037(3)	0.031(3)	0.037(4)	-0.002(3)	-0.005(3)	0.001(3)
C8	0.030(3)	0.033(3)	0.041(4)	0.010(3)	0.000(3)	-0.005(3)
C9	0.022(3)	0.029(3)	0.039(4)	-0.002(3)	-0.005(3)	0.004(3)
C10	0.031(3)	0.028(3)	0.036(3)	0.003(3)	0.005(3)	0.004(3)
C11	0.031(3)	0.033(3)	0.049(4)	-0.002(3)	-0.008(3)	0.004(3)
C12	0.035(4)	0.050(4)	0.040(4)	0.004(3)	0.007(3)	0.002(3)
C13	0.043(4)	0.051(4)	0.036(3)	-0.002(3)	-0.007(3)	0.002(3)
C14	0.034(3)	0.029(3)	0.047(4)	-0.001(3)	0.005(3)	0.000(3)
C15	0.043(4)	0.043(4)	0.043(4)	0.000(3)	0.001(3)	0.004(3)
C16	0.039(4)	0.038(4)	0.053(4)	-0.012(3)	-0.007(3)	-0.001(3)
C17	0.037(4)	0.035(4)	0.047(4)	-0.004(3)	0.000(3)	-0.001(3)
C18	0.029(3)	0.033(3)	0.027(4)	-0.003(3)	0.001(3)	0.006(3)
C19	0.024(3)	0.023(3)	0.047(4)	0.007(3)	0.006(3)	0.000(3)

C20	0.032(3)	0.034(3)	0.051(4)	-0.006(3)	-0.002(3)	-0.003(3)
C21	0.038(4)	0.030(4)	0.046(4)	0.004(3)	0.002(3)	-0.004(3)
C22	0.022(3)	0.030(3)	0.036(4)	0.003(3)	-0.001(3)	-0.001(3)
C23	0.033(4)	0.032(4)	0.046(4)	0.006(3)	-0.002(3)	-0.002(3)
C24	0.025(3)	0.020(3)	0.041(4)	0.003(3)	-0.005(3)	-0.002(3)
C25	0.022(3)	0.023(3)	0.043(4)	0.004(3)	0.001(3)	-0.001(3)
C26	0.024(3)	0.034(3)	0.037(4)	-0.001(3)	0.002(3)	0.003(3)

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} mit:

$T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und

$T = 2(\pi^2)\sum_j^i (h_i h_j U_{ij} A^*(i) A^*(j))$ für anisotrope Atome

$A^*(i)$ entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices

Aufgrund von zunehmendem Rauschen wurden die Daten nur bis zu $\theta = 21^\circ$ aufgenommen. Die Röntgenbeugung von Perylenbisimiden ist grundsätzlich gering, weshalb auf die Daten mit höheren θ Werten verzichtet worden ist. Nichtsdestotrotz sind die gesammelten Datensätze ausreichend für eine finale Strukturverfeinerung.

6.3.5 Kristallographische Daten von 9,10-Diethinyltritypcen (167)

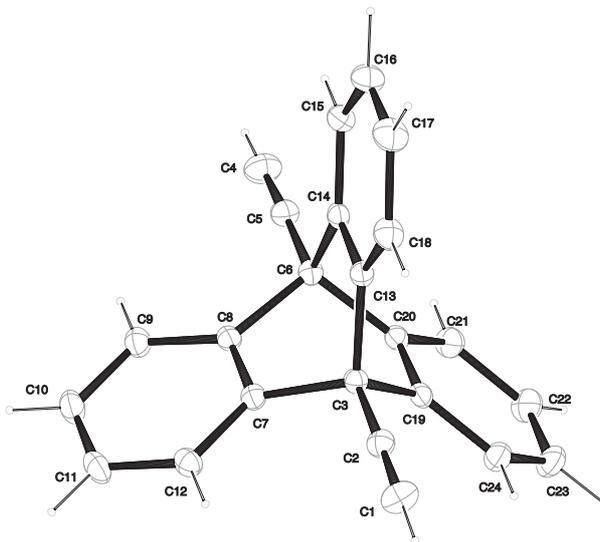


Tabelle 20: Kristallographische Daten von **167**.

167	
Summenformel	C ₂₄ H ₁₄
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	302.368
Kristallgröße/mm	0.14 × 0.06 × 0.04
T/K	173(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'KappaCCD'
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
$a/\text{\AA}$	8.0516(3)
$b/\text{\AA}$	26.9977(15)
$c/\text{\AA}$	8.2742(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	116.152(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1614.47(13)
Z	4
Ber. Dichte/ g cm^{-3}	1.24400(10)
μ/mm^{-1}	0.071
Absorptionskorrektur	keine
Gemessene Reflexe	5211
R_{int}	0.0331
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0465
$\theta/^\circ$	3.62–25.33
Beobachtete Reflexe	2415
x, y (Wichtung)	0.0499, 0.1580
Verfeinerung	constr
Flack-Parameter	10(10)
Verfeinerte Reflexe	2877
Parameter	217
Restraints	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0390
$R_w(F^2)$	0.0971
S	1.052
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.142
Min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.155

Tabelle 21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome von **167**; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
C1	0.2761(4)	-0.00783(9)	0.2321(3)	0.0442(8)
C2	0.3328(3)	0.03162(8)	0.2933(3)	0.0317(7)
C3	0.3947(3)	0.08150(7)	0.3619(3)	0.0266(6)
C4	0.5928(3)	0.26402(9)	0.5872(3)	0.0453(8)
C5	0.5549(3)	0.22254(8)	0.5419(3)	0.0329(7)
C6	0.4998(3)	0.17171(7)	0.4792(3)	0.0273(6)
C7	0.2508(3)	0.11076(7)	0.3980(2)	0.0263(6)
C8	0.3073(3)	0.15802(8)	0.4626(2)	0.0266(6)
C9	0.1946(3)	0.18866(8)	0.5063(3)	0.0331(7)
C10	0.0234(3)	0.17142(9)	0.4807(3)	0.0411(8)
C11	-0.0355(3)	0.12452(9)	0.4121(3)	0.0412(8)
C12	0.0779(3)	0.09386(8)	0.3702(3)	0.0327(7)
C13	0.5731(3)	0.08358(8)	0.5403(3)	0.0288(6)
C14	0.6293(3)	0.13160(8)	0.6019(3)	0.0274(6)
C15	0.7873(3)	0.13975(9)	0.7588(3)	0.0357(7)
C16	0.8897(3)	0.09929(9)	0.8543(3)	0.0458(8)
C17	0.8349(3)	0.05185(9)	0.7953(3)	0.0490(9)
C18	0.6755(3)	0.04329(8)	0.6358(3)	0.0384(8)
C19	0.4358(2)	0.11368(7)	0.2309(3)	0.0259(6)
C20	0.4903(2)	0.16170(7)	0.2925(2)	0.0262(6)
C21	0.5329(3)	0.19489(8)	0.1886(3)	0.0349(7)
C22	0.5192(3)	0.17939(9)	0.0227(3)	0.0416(8)
C23	0.4665(3)	0.13176(8)	-0.0369(3)	0.0408(8)
C24	0.4236(3)	0.09851(8)	0.0671(3)	0.0338(7)

Tabelle 22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von **167**.

Atom	x	y	z	U_{iso} in \AA^2
H1	0.2306	-0.0396	0.1829	0.053
H4	0.6233	0.2975	0.6238	0.054
H9	0.2347	0.2209	0.5531	0.04
H10	-0.0549	0.192	0.5106	0.049
H11	-0.1544	0.1133	0.3936	0.049
H12	0.0376	0.0616	0.323	0.039
H15	0.8255	0.1725	0.8009	0.043
H16	0.9995	0.1045	0.9622	0.055
H17	0.9061	0.0246	0.8635	0.059
H18	0.6382	0.0105	0.5937	0.046
H21	0.571	0.2277	0.23	0.042
H22	0.5465	0.202	-0.0503	0.05

H23	0.4595	0.1216	-0.1496	0.049
H24	0.3862	0.0657	0.0258	0.041

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} (mit $T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome.

Tabelle 23: Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **167**.

Atom	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
C1	0.0570(15)	0.0346(13)	0.0375(12)	0.0002(11)	0.0177(11)	-0.0042(11)
C2	0.0337(11)	0.0331(13)	0.0287(11)	0.0032(10)	0.0141(9)	0.0026(10)
C3	0.0252(10)	0.0297(11)	0.0257(10)	0.0009(9)	0.0120(8)	-0.0007(8)
C4	0.0471(14)	0.0377(16)	0.0425(14)	-0.0064(11)	0.0120(11)	-0.0042(11)
C5	0.0302(11)	0.0383(14)	0.0290(11)	-0.0003(10)	0.0119(9)	-0.0007(10)
C6	0.0266(10)	0.0289(11)	0.0281(11)	-0.0006(8)	0.0136(8)	0.0000(8)
C7	0.0268(10)	0.0302(11)	0.0227(10)	0.0064(9)	0.0116(8)	0.0040(8)
C8	0.0233(10)	0.0340(12)	0.0220(10)	0.0053(9)	0.0095(8)	0.0030(8)
C9	0.0314(11)	0.0365(12)	0.0341(12)	0.0024(10)	0.0170(10)	0.0062(9)
C10	0.0331(12)	0.0511(15)	0.0459(14)	0.0008(11)	0.0236(11)	0.0074(10)
C11	0.0274(11)	0.0516(15)	0.0506(14)	0.0027(12)	0.0226(10)	-0.0015(10)
C12	0.0293(11)	0.0356(13)	0.0342(11)	0.0047(9)	0.0149(9)	-0.0019(9)
C13	0.0251(10)	0.0375(12)	0.0256(10)	0.0021(9)	0.0127(8)	0.0041(9)
C14	0.0249(10)	0.0344(12)	0.0273(10)	0.0016(9)	0.0155(8)	0.0023(8)
C15	0.0278(11)	0.0472(13)	0.0312(12)	0.0008(10)	0.0121(10)	0.0015(10)
C16	0.0328(12)	0.0642(17)	0.0321(12)	0.0045(12)	0.0068(10)	0.0074(12)
C17	0.0413(14)	0.0567(17)	0.0421(14)	0.0166(13)	0.0120(11)	0.0192(13)
C18	0.0387(12)	0.0382(14)	0.0393(13)	0.0080(10)	0.0182(11)	0.0091(10)
C19	0.0203(9)	0.0308(11)	0.0278(10)	0.0026(9)	0.0116(8)	0.0034(8)
C20	0.0213(9)	0.0312(12)	0.0257(10)	0.0021(9)	0.0100(8)	0.0029(8)
C21	0.0362(12)	0.0362(13)	0.0347(12)	0.0034(10)	0.0178(10)	-0.0025(10)
C22	0.0477(14)	0.0488(15)	0.0347(12)	0.0070(11)	0.0239(11)	-0.0063(11)
C23	0.0487(14)	0.0494(15)	0.0305(12)	-0.0042(11)	0.0232(11)	-0.0075(12)
C24	0.0370(11)	0.0358(13)	0.0310(11)	-0.0020(10)	0.0172(9)	-0.0014(9)

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} mit:

$T = 8(\pi^2)U(\sin \Theta / \lambda)^2$ für isotrope Atome und

$T = 2(\pi^2)\sum_j^i (h_i h_j U_{ij} A^*(i) A^*(j))$ für anisotrope Atome

$A^*(i)$ entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices

6.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Perylen (1), Perylen-3,4,9,10-bisanhydrid (2) und Perylen-3,4,9,10-bisimide (3).....	2
Abbildung 2:	Struktur des Fluoreszenzstandards S-13 (4).....	3
Abbildung 3:	Struktur von S-13-MIMA (5).....	4
Abbildung 4:	Struktur von S-13-Benzoperylen (6).....	4
Abbildung 5:	Struktur des Breitbandfarbstoffs C-25 (7).....	5
Abbildung 6:	Jabłoński-Energiediagramm des Förster-Resonanzenergietransfers.....	6
Abbildung 7:	Distanzabhängigkeit des FRET und Förster-Radius.....	8
Abbildung 8:	Orientierungsmöglichkeiten der Übergangsdipolmomente. ^[25]	9
Abbildung 9:	Struktur des orthogonalen Bichromophors 8	14
Abbildung 10:	Von <i>Andras Esterbauer</i> synthetisierte Benzoperylen-Perylen-Bichromophore. ^[38]	15
Abbildung 11:	SET-Mechanismus zur Fluoreszenzdeaktivierung; Subst. = Substituent; Farbst. = Farbstoff.....	16
Abbildung 12:	Retrosyntheschema von starr fixierten Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren.....	18
Abbildung 13:	Darstellung des Farbstoffs 9	18
Abbildung 14:	Darstellung des Farbstoffs 10	19
Abbildung 15:	Versuchte Darstellung des Farbstoffs 11	19
Abbildung 16:	Darstellung von (4-Ethynylphenylethynyl)trimethylsilan (12).....	20
Abbildung 17:	Syntheseweg des Bichromophors 14	21
Abbildung 18:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) von 14 in Chloroform.....	22
Abbildung 19:	Darstellung der Farbstoffe 15 und 16	23
Abbildung 20:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) von 14 im Vergleich mit den Absorptionsspektren von 15 (lila) und 16 (grün) in Chloroform, Referenzen sind zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht.	24
Abbildung 21:	Syntheseweg zur Verbindung 20	25
Abbildung 22:	Syntheseweg des Bichromophors 23	26
Abbildung 23:	Syntheseweg des Farbstoffs 25	27
Abbildung 24:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 25 in Chloroform.....	28
Abbildung 25:	Syntheseweg von 9-Ethynylanthracen (27).....	29
Abbildung 26:	Darstellung der Farbstoffe 28 und 29	29
Abbildung 27:	Syntheseweg von 1,6-Diaminopyren (31).....	30
Abbildung 28:	Syntheseweg des Farbstoffs (33).....	31
Abbildung 29:	Von links nach rechts: Bicyclo[2.2.2]octan, Cuban und Diamantan.....	32
Abbildung 30:	Syntheseweg von 1-Ethynyladamantan (35).....	33
Abbildung 31:	Darstellung der Farbstoffe 36 , 37 , 38 und 39	33

Abbildung 32:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 38 und Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (lila, $\lambda_{\text{exc}} = 491 \text{ nm}$) von 36	34
Abbildung 33:	Syntheseweg des monosilylierten 1,4-Diethinylbicyclo[2.2.2]octans (48).	35
Abbildung 34:	Einkristallstrukturanalyse von 1,4-Diethinylbicyclo[2.2.2]octan (47).	36
Abbildung 35:	Syntheseweg des Farbstoffs 51	37
Abbildung 36:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 51 im Vergleich mit den Absorptionsspektren von 39 (lila) und 37 (grün) in Chloroform, Referenzen sind zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht.	38
Abbildung 37:	Syntheseweg zur 1,4-Cubandicarbonsäure (58).	39
Abbildung 38:	Syntheseweg zum monosilyliertem 1,4-Diethinylcuban (64).	40
Abbildung 39:	Syntheseweg des Farbstoffs 67	41
Abbildung 40:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 67 in Chloroform.....	42
Abbildung 41:	links: Adamantan, gemäß der <i>von-Baeyer</i> -Nomenklatur ^[60] Tricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decan; rechts: Diamantan, Pentacyclo[7.3.1.1 ^{4,12} .0 ^{2,7} .0 ^{6,11}]tetradecan.	43
Abbildung 42:	Syntheseweg zum monosilylierten 4,9-Diethinyldiamantan (71).	44
Abbildung 43:	Einkristallstrukturanalyse von 4,9-Diethinyldiamantan (70).	45
Abbildung 44:	Syntheseweg zum Farbstoff 74	46
Abbildung 45:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 74 im Vergleich mit den Absorptionsspektren von 38 (grün) und 36 (lila) in Chloroform, Referenzen sind zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht.	47
Abbildung 46:	Syntheseweg zum monosilylierten 1,6-Diethinyldiamantan (78).	47
Abbildung 47:	Einkristallstrukturanalyse von 1,6-Diethinyldiamantan (77).	48
Abbildung 48:	Syntheseweg zum Farbstoff 81	49
Abbildung 49:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 81 in Chloroform.....	50
Abbildung 50:	Neu entwickelte Synthesemethoden für Perylenfarbstoffe mit <i>N-tert</i> -Alkylresten.	52
Abbildung 51:	Nebenprodukte bei der Reaktion zu <i>N-tert</i> -Alkyl-Imiden.	53
Abbildung 52:	Syntheseweg zu den entsprechenden <i>tert</i> -Alkylaminen.	53
Abbildung 53:	Neue Perylenbisimide mit <i>N-tert</i> -Alkyl- bzw. <i>N-tert</i> -Alkylarylresten.	54
Abbildung 54:	<i>N-tert</i> -Alkyl-Perylen-3,4-dicarbonsäureimide und Benzoperylentrisimide.	56
Abbildung 55:	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 83 (schwarz), S-13 (4) (rot) und 108 (lila).	57
Abbildung 56:	Vereinfachte Derivate 109 , 110 und 111 für quantenchemische Rechnungen.	57
Abbildung 57:	Berechnete Strukturen (DFT, B3LYP) für 111 (links) und 110 (rechts).	58
Abbildung 58:	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 97 (schwarz) und <i>N-sec</i> -Alkyl-Derivat (rot).	59
Abbildung 59:	Berechnete Strukturen (DFT, B3LYP) für 97 (links) und <i>N</i> -Isopropylperylene-3,4-dicarbonsäureimid (rechts).	60

Abbildung 60:	Einkristallstrukturanalyse von 97 (links) und der bereits bekannten Kristallstruktur von <i>N</i> -Cyclooctylperylene-3,4-dicarbon säureimid (rechts).	61
Abbildung 61:	Syntheseweg von 1,4-Bicyclo[2.2.2]octandiamin (114).	61
Abbildung 62:	Darstellung des Bichromophors 115 .	63
Abbildung 63:	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 115 (schwarz, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) und 51 (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) in Chloroform.	64
Abbildung 64:	Synthesewege zu den 4,9- und 1,6-Diaminodiamantanen 117 und 119 .	64
Abbildung 65:	Farbstoffe 120 und 121 .	65
Abbildung 66:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 121 in Chloroform.	66
Abbildung 67:	Syntheseweg zum 1,4-Diaminocuban (123).	67
Abbildung 68:	Versuchte Darstellung eines Perylen-Perylen-Homobichromophors mit <i>N-tert</i> - und <i>N-prim</i> -Alkyl-Verknüpfung.	68
Abbildung 69:	Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Fünfringamidins 125 (rot) und des Sechsringamidins 126 (blau).	69
Abbildung 70:	Versuchte Darstellung eines <i>N-tert</i> -Alkyl-Perylenbisimids mit terminalen Alkin 127 .	70
Abbildung 71:	Versuchte Darstellung eines <i>N-tert</i> -Alkyl-Perylenbisimids mit terminalen Brom 130 .	71
Abbildung 72:	Syntheseweg des Diamins 140 .	71
Abbildung 73:	Darstellung des Perylen-Perylen-Homobichromophors 141 mit <i>N-tert</i> - und <i>N-prim</i> -Alkyl-Verknüpfung.	72
Abbildung 74:	Ausschnitt aus dem HMBC 2D-NMR Spektrum von 141 .	73
Abbildung 75:	Darstellung des Referenzfarbstoffs 143 .	74
Abbildung 76:	Absorptionsspektren von 141 (rot), 82 (grün) und 143 (schwarz) in Chloroform.	75
Abbildung 77:	Brückenmoleküle mit steigender Rigidität.	76
Abbildung 78:	Syntheseweg von 1,4-Diethinylbenzobicyclo[2.2.2]octan (154).	77
Abbildung 79:	Syntheseweg des Farbstoffs 156 .	78
Abbildung 80:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 156 in Chloroform.	79
Abbildung 81:	Syntheseweg von 9,10-Bis(ethinyl)-9,10-ethanoanthracen (162).	80
Abbildung 82:	Syntheseweg des Farbstoffs 164 .	82
Abbildung 83:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 164 in Chloroform.	83
Abbildung 84:	Syntheseweg zum monosilylierten 9,10-Diethinyltritycen (168).	84
Abbildung 85:	Kristallstruktur von 9,10-Diethinyltritycen (167).	85
Abbildung 86:	Syntheseweg des Farbstoffs 171 .	86
Abbildung 87:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 171 in Chloroform.	87
Abbildung 88:	Darstellung des Benzoperylentrisimids 172 .	89
Abbildung 89:	Darstellung des Farbstoffs 173 .	89

Abbildung 90:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 173 in Chloroform.....	90
Abbildung 91:	Zweistufige Synthese von Bis(1,4-diethinylbicyclo[2.2.2]octan) (175).....	91
Abbildung 92:	Darstellung des Farbstoffs 176	92
Abbildung 93:	Darstellung des Farbstoffs 177	92
Abbildung 94:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 177 in Chloroform.....	93
Abbildung 95:	Darstellung des Farbstoffs 178	94
Abbildung 96:	Darstellung des Farbstoffs 179	95
Abbildung 97:	Absorptions- (alle blau) und Fluoreszenzspektren (alle $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 51 (orange), 173 (rot), 177 (dunkelrot) und 179 (schwarz) in Chloroform. 95	95
Abbildung 98:	Absorptions- (alle blau) und Fluoreszenzspektren (alle $\lambda_{\text{exc}} = 438 \text{ nm}$) von 51 (orange), 173 (rot) und 177 (dunkelrot) in Toluol.	97
Abbildung 99:	Absorptions- (alle blau) und Fluoreszenzspektren (alle $\lambda_{\text{exc}} = 441 \text{ nm}$) von 51 (orange), 173 (rot) und 177 (dunkelrot) in Benzonitril.....	98
Abbildung 100:	Absorptions- (alle blau) und Fluoreszenzspektren (alle $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$) von 51 (orange), 173 (rot) und 177 (dunkelrot) in Cyclopentanon.....	98
Abbildung 101:	Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektren (rot, $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) von 51 in Benzylalkohol.	99
Abbildung 102:	Vergleich von R^3 - und R^6 -Relationen. I_1 = Integral der Emission des Energiedonors bei $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$; I_2 = Integral der Emission des Energieakzeptors bei $\lambda_{\text{exc}} = 437 \text{ nm}$	101
Abbildung 103:	Links: Struktur von MOF-5. Rechts Kugel-Stab-Modell der Struktur von MOF-5. ^[117]	103
Abbildung 104:	Methode der postsynthetische Modifikation.....	105
Abbildung 105:	Schematische Darstellung des Konzepts der Funktionalisierung des MOFs basierend auf Lewis Säure-Base Wechselwirkungen (LB = Lewis base; LA = Lewis acid; CUS = coordinatively unsaturated metal sites).	106
Abbildung 106:	Darstellung der Perylenfarbstoffe 180 , 181 und 182 mit Pyridin-Ankergruppe.	107
Abbildung 107:	Links: MIL-101(Cr); Mitte: Farbstoff 180 ; Rechts: MOF-Farbstoff Addukt.	108
Abbildung 108:	Darstellung des Referenzfarbstoffs 183	109
Abbildung 109:	Röntgen-Pulverdiagramme von Farbstoff 180 (a), MIL-101(Cr) (b), MOF-Farbstoff(183)-Referenzprobe (c), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (d), in Pyridin (e), in Chloroform (f), in Benzol (g), in Aceton (h), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach Soxhlet-Extraktion mit Pyridin (i).	110
Abbildung 110:	IR-Spektren des Farbstoffs 180 (a), MIL-101(Cr) (b), MOF-Farbstoff(183)-Referenzprobe (c), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (d), in Pyridin (e), in Chloroform (f), in Benzol (g), in Aceton (h), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach Soxhlet-Extraktion mit Pyridin (i).	111

Abbildung 111: Thermogravimetrische Analysen von MIL-101(Cr) (schwarz), MOF-Farbstoff(183)-Referenzprobe (blau) und Farbstoff 180 (rot).....	112
Abbildung 112: Thermogravimetrische Analysen von MIL-101(Cr) (schwarz), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (orange), in Chloroform (grün), in Benzol (blau), in Aceton (rot) und in Pyridin (magenta).....	113
Abbildung 113: Stickstoff-Sorptionsisothermen von MIL-101(Dreiecke oben), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (Sterne), in Benzol (Fünfecke), in Aceton (Dreiecke rechts), in Chloroform (Dreiecke links) und in Pyridin (Dreiecke unten). Ausgefüllte Symbole entsprechen Adsorptionsisothermen, leere Symbole Desorptionsisothermen.	113
Abbildung 114: NLDFT Porengrößenverteilung von MIL-101(Cr) (Dreiecke oben), MOF-Farbstoff(180)-Addukt nach 7 Tagen in Wasser (Sterne), in Benzol (Fünfecke), in Aceton (Dreiecke rechts), in Chloroform (Dreiecke links) und in Pyridin (Dreiecke unten).....	114
Abbildung 115: Festkörperfluoreszenz des MOF-Farbstoff(180)-Addukts (blau) und einer Probe nach der Behandlung mit Essigsäure (rot).....	116
Abbildung 116: Links: Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) belegen das Freiwerden des Farbstoffs 180 in THF (0.5 M an NH_3) (blau), in reinem THF (rot) und in reinem Chloroform (schwarz, siehe Vergrößerung). Die Proben wurden nach Bereitstellung 8 mal alle 3 Minuten ausgemessen; Links: Foto von THF (linke Küvette), 0.2 mg MOF-Farbstoff(180)-Addukt in THF (mittlere Küvette) und selbiges Addukt in THF (0.5 M an NH_3) (rechte Küvette).....	117
Abbildung 117: SEM-Bilder von verschiedenen Farbstoff- und/oder MOF Proben (Zuordnung siehe Beschriftungen).	118
Abbildung 118: Darstellung von 184	121
Abbildung 119: Strukturausschnitt von MIL-101(Al)- NH_2 . ^[126]	122
Abbildung 120: Festkörper UV/Vis des MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff 184 20:1) Derivats (rot) vergleichen mit MIL-101(Al)- NH_2 (schwarz); Foto: oben: MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff 184 20:1) nach Waschen mit Chloroform; unten: MIL-101(Al)- NH_2	123
Abbildung 121: Aromatische Ausschnitte der ^1H -NMR Spektren von 184 (links oben), von 2-Aminoterephthalsäure (links unten), vom Rückstand nach Auflösung (rechts oben) und vom chromatographierten Rückstand (rechts unten). Alle Protonenspektren des Farbstoffs 184 wurden in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Durch Zugabe von ein bis zwei Tropfen d_6 -DMSO ließ sich die Löslichkeit des Farbstoffs in Chloroform stark erhöhen. Das Spektrum der 2-Aminoterephthalsäure wurde in reinem d_6 -DMSO aufgenommen. .	124
Abbildung 122: Sorptionsisotherme des MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff 184 40:1) Derivats.	125
Abbildung 123: MAS ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren. Oben: MIL-101(Al)- NH_2 ; Mitte: MOF-Farbstoff-Probe (Linker/Farbstoff 184 20:1); Unten: Farbstoff 184	126

- Abbildung 124:** Termschema einer Fluoreszenzlöschung durch elektronenreiche Gruppen. C.T. = Charge Transfer. 127
- Abbildung 125:** Röntgen-Pulverdiagramme von der acetylierten MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 40:1) Probe (**a**), der nicht acetylierten MOF-Farbstoff (Linker/Farbstoff **184** 40:1) Probe (**b**) und von MIL-101(Al)-NH₂ (**c**). 128
- Abbildung 126:** Links: Festkörper-Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$) von acetylierten MOF-Farbstoff Proben (rot: Linker/Farbstoff **184** Verhältnis 1100:1; grün: 200:1; blau: 40:1) verglichen mit dem Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs **184** in Chloroform (schwarz). Rechts: Fluoreszenzfotos der drei Proben. 129
- Abbildung 127:** Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektrum (rechts) des Cyclophans **185** in Chloroform (dicke, durchgezogene Linien) verglichen mit dem monochromophoren Referenzfarbstoff S-13 (**4**) (dünne, gestrichelte Linien).^[150] 130
- Abbildung 128:** Perylenderivate **186** und **187** mit funktionellem Terephthalsäurerest. 131
- Abbildung 129:** Festkörper-Fluoreszenzspektren von acetylierten MOF-Farbstoff Proben (rot: Linker/Farbstoff **184** Verhältnis 1100:1; violett: Linker/Farbstoff **187** Verhältnis 40:1) verglichen mit dem Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs **184** in Chloroform (schwarz). Einschub: Fluoreszenzfoto der MOF-Farbstoff(**187**) Probe (40:1). 132

6.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Fluoreszenzquantenausbeuten in Abhängigkeit des Spacers.....	23
Tabelle 2:	Synthetisierte <i>tert</i> -Alkylamine.	54
Tabelle 3:	Chemische Verschiebung der tertiären Kohlenstoffatome.	55
Tabelle 4:	Übersicht über die Fluoreszenzquantenausbeuten der Modellfarbstoffe.....	96
Tabelle 5:	Relative Intensitäten der Modellfarbstoffe 51 , 173 , 177 und 179 im Überblick.	100
Tabelle 6:	BET-Oberflächen und Porenvolumina der MOF Proben.	114
Tabelle 7:	Kristallographische Daten von 47	349
Tabelle 8:	Kristallographische Daten von 70	350
Tabelle 9:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome von 70 ; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	351
Tabelle 10:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 70	352
Tabelle 11:	Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 70	352
Tabelle 12:	Kristallographische Daten von 77	353
Tabelle 13:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome von 77 ; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	354
Tabelle 14:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 77	354
Tabelle 15:	Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 77	355
Tabelle 16:	Kristallographische Daten von 97	356
Tabelle 17:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome von 97 ; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	357
Tabelle 18:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 97	358
Tabelle 19:	Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 97	358
Tabelle 20:	Kristallographische Daten von 167	360
Tabelle 21:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nicht-Wasserstoffatome von 167 ; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.	361
Tabelle 22:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Wasserstoffatome von 167	361
Tabelle 23:	Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 167	362

LEBENS LAUF

■ Persönliche Daten

Name: Christian Dietl
Geburtsdatum: 20.05.1985 in Augsburg
Anschrift: Nördlingerstr. 123, 86343 Königsbrunn
Tel.: 01719251765
e-Mail: dietlc@aol.com
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

■ Universitäre Ausbildung

10/05 – 09/08 Studium der Chemie und Biochemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Abschluss: Bachelor of Science (Note 1,89)
10/08 – 09/10 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Nebenfach Patentrecht
Abschluss: Master of Science (Note 1,05)
11/10 – 10/13 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Heinz Langhals (LMU München)

■ Auslandspraktikum

02/09 – 04/09 Forschungspraktikum Anorganische Chemie an der University of Auckland (supervisor Prof. Dr. Penny Brothers)

■ Schulbildung

1991 – 1995 Besuch der Grundschule Königsbrunn-West
1995 – 2005 Besuch des Gymnasiums Königsbrunn
Abschluss: Abitur (Note: gut)

■ Zusatzqualifikationen

Sprachkenntnisse:	Englisch fließend, Französisch fortgeschritten, Italienisch Grundkenntnisse
Weiterbildungen:	Messeseminar Bayern Innovativ, Projektmanagementkurs
Messeauftritte:	<i>Analytika</i> München, 2010 <i>Laser World of Photonics</i> München, 2011 <i>Hannover Messe</i> Hannover, 2011-2012 <i>ACHEMA</i> Frankfurt, 2012 <i>Laser World of Photonics</i> Shanghai, 2012
EDV-Kenntnisse:	Windows, MS Office, ChemOffice, MestRe-C, MestRecNova, Sci-Finder, Software für IR- UV/Vis-, Fluoreszenz- und NMR-Spektrometer

■ Veröffentlichungen

H. Langhals, C. Dietl, A. Zimpel, P. Mayer, 'Noncovalent control of absorption and fluorescence spectra', *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5965-5970.

H. Langhals, P. Braun, C. Dietl, 'How many molecular layers of polar solvent molecules control chemistry? The concept of compensating dipoles', *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13511-13521.

S. Wuttke, C. Dietl, F. M. Hinterholzinger, H. Hintz, H. Langhals, T. Bein, 'Exploiting coordinatively unsaturated sites to create dye functionalized MOFs', *Chem. Commun.* **2013**, *angenommen*.

■ Patente

H. Langhals, C. Dietl, 'Modulation der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Perylenfarbstoffen durch nichtkovalente Wechselwirkungen. Perylenfarbstoffe mit *N*-tert-Alkylresten', *Ger. Offen.* DE 102012004891.2 (9. März, **2012**).

■ Poster und Präsentationen

C. Dietl, S. Wuttke, T. Bein, H. Langhals, *Functional high fluorescent dyes*, **Münchner Industrietag**, 19. Februar 2013, München, Deutschland.

S. Wuttke, C. Dietl, F. M. Hinterholzinger, H. Hinz, H. Langhals, T. Bein, *Incorporation of fluorescence dye functionalities into MOF cavities via different strategies*, **International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials**, 3.-7. März 2013, Sorrento, Italien.

6.6 Literaturverzeichnis

- [1] P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 765-770.
- [2] A. Baeyer, A. Emmerling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, *3*, 514–517.
- [3] J. Falbe, M. Regitz (Hersg.), *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [4] R. Bohn, *Deutsches Reichspatet Nr. 129845*, 6. Februar **1901**.
- [5] R. M. Christie, *Colour Chemistry, RSC Paperbacks*, Cambridge **2001**.
- [6] H. Langhals, H. G. Löhmannsröben, *Appl. Phys.[Part B]* **1989**, *48*, 449-452.
- [7] S. Becker, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **2000**.
- [8] C. Li, H. Wonneberger, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 613-636.
- [9] H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **1985**, *320*, 361-364.
- [10] M. Kardos, *Deutsches Reichspatet Nr. 276357*, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, *12*, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, *8*, 3243.
- [11] G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* DE 1130099 B1, 24. Mai **1962**; *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, 11346.
- [12] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641-4645.
- [13] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- [14] H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919-2922.
- [15] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, *44A*, 1189-1193.
- [16] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- [17] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- [18] S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.- Å. Johansson, *Phys. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172-174.
- [19] S. Demmig, H. Langhals, *Ger. Offen.* DE 4007618.0, 10. März **1990** [*Chem. Abstr.* **1990**, *116*, P117172n].
- [20] Xerox Corp., *Jap. Pat.* 03024059 A2, 1. Februar **1991**; [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 123841a].
- [21] (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; *Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 43074.
- [22] L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem.* **1978**, *47*, 819-846.

- [23] (a) A. Periasany, R. Day, *Molecular Imaging*, Oxford University Press, New York, **2005**. (b) S. Hell, Kastrup L., *Nachr. Chem. Tech.* **2007**, *55*, 47-50; *Chem. Abstr.* **2007**, *146*, 38018.
- [24] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- [25] Prof. Dr. D. Lamb, Vorlesung „*Biophysikalische Chemie*“ Ludwig-Maximilians-Universität WS 2008/2009.
- [26] (a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, *180*, 385; (b) J. R. Norris, J. Deisenhofer, *The Photosynthetic Reaction Center*, 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* **1995**, *374*, 517.
- [27] (a) E. Bayer, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 834; (b) T. Goto, T. Kondo, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 17; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 17.
- [28] L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, *Spectrochim. Acta* **1991**, *47A*, 857-861.
- [29] (a) H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998-1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 952-955; (b) H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 654-659; (c) H. Langhals, C. Wagner, R. Ismael, *New. Journ. Chem.* **2001**, *25*, 1047-1049; (d) H. Langhals, M. Speckbacher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2481-2486.
- [30] (a) W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, *26*, 2026; (b) A. S. Davydov, *Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz.* **1948**, *18*, 210; *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, 4575f.
- [31] H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915-1917.
- [32] G. Hinze, R. Métivier, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124516.
- [33] (a) K. Kilså, J. Kajanus, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7329-7339; (b) K. Kilså, J. Kajanus, A. Macpherson, J. Mårtensson, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3069-3080.
- [34] H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Chem.* **2008**, 4559-4562.
- [35] S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 172-174.
- [36] R. Berera, R. Van Grondelle, J. Kennis, *Photosynth. Res.* **2009**, *101*, 105-118.

- [37] H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16777-16782.
- [38] A. J. Esterbauer, *Dissertation* **2010**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [39] Z. An, S. Odom, R. F. Kelley, C. Huang, X. Zhang, S. Barlow, L.A. Padilha, J. Fu, S. Webster, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5585-5593.
- [40] M. T. Colvin, E. M. Giacobbe, B. Cohen, T. Miura, A. M. Scott, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 1741-1748.
- [41] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- [42] B. N. Ghose, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1994**, *24*, 29-52.
- [43] B. Ventura, H. Langhals, B. Böck, L. Flamigni, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4226-4228.
- [44] J. G. Rodríguez, J. L. Tejedor, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7631-7640.
- [45] Q. Xiao, R. T. Ranasinghe, A. M. Tang, T. Brown, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3483.
- [46] Y. Hashimoto, K. Shudo, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 1992.
- [47] H. Stetter, P. Goebel, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1039-1040.
- [48] J. von Gersdorff, B. Kirste, D. Niethammer, W. Harrer, H. Kurreck, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 416-424.
- [49] K. Kumar, S. S. Wang, C. N. Sukenik, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 665-670.
- [50] E. Honegger, E. Heilbronner, N. Heß, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 187-193.
- [51] R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7659-7669.
- [52] E. J. Corey, P.L. Fuchs, *Tetrahedron* **1972**, 3769-3772.
- [53] P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 962-964, 3157-3158.
- [54] N. B. Chapman, J. M. Key, K. Toyne, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3860-3867.
- [55] T.-Y. Luh, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 338-339.
- [56] P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447-1462.
- [57] C. H. DePuy, B. W. Ponder, J. D. Fritzpatrick, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3508.
- [58] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98.
- [59] P. E. Eaton, E. Galoppini, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7588-7596.
- [60] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3771-3775.
- [61] C. Cupas, P. v. R. Schleyer, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 917-918.

- [62] V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* **1963**, *6*, 545-560; M. Hanack, L. R. Subramanian, W. Eymann, *Naturwissenschaften* **1977**, *64*, 397-402.
- [63] I. L. Karle, J. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 918-920.
- [64] O. Vogl, B. C. Anderson, D. M. Simons, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 415-418.
- [65] T. M. Gund, W. Thielecke, P. v. R. Schleyer, *Org. Syn.* **1988**, 378.
- [66] H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1038-1053.
- [67] T. M. Gund, M. Nomura, V. Z. Williams Jr. , P. v. R. Schleyer, C. Hoogzand, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 4875-4878.
- [68] S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6554-6555.
- [69] K. Watanabe, K. Morita, M. Nakayama, *PCT WO* 2008/047588 A1, 24. April **2008**.
- [70] A. A. Malik, T. G. Archibald, K. Braum, M. R. Unroe, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5266-5268.
- [71] M. C. Davis, D. A. Nissan, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 2113-2119.
- [72] H. Langhals, C. Dietl, A. Zimpel, P. Mayer, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5965-5970.
- [73] A. Rademacher, S. Markle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- [74] Y. Nagao, T. Naito, Y. Abe, T. Misono, *Dyes Pigm.* **1996**, *32*, 71-83.
- [75] S. C. Christian, *Dissertation* **2011**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [76] A. Jirgensons, V. Kauss, I. Kalvinsh, M. R. Gold, *Synthesis* **2000**, *12*, 1709-1712.
- [77] (a) S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12849-12853; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12639-12642. (b) A. Bondi, *Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [78] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1229-1244.
- [79] J. Kauer, R. Benson, G. Parshall, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1431-1436.
- [80] T. Curtius, E. Buchner, *Chem. Ber.* **1885**, *18*, 2371-2377.
- [81] G. K. S. Prakash, M. A. Stephenson, J. G. Shih, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3215-3217.
- [82] P. E. Eaton, B. K. Ravi Shankar, *J. Org. Chem.* **1994**, *49*, 185-186.
- [83] H. Langhals, S. Sprenger, M.-T. Brandherm, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 481-486.
- [84] H. Langhals, H. Jaschke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2815-2824.
- [85] H. Langhals, H. Jaschke, U. Ring, P. von Unold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 143-145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 201-203.
- [86] R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801-811.

- [87] B. Gopalan, A. Thomas, D. M. Shah, *PCT* WO2006/090244 A1, 31. August **2006**.
- [88] S. Spyroudis, N. Xanthopoulou, *ARKIVOC* **2003**, 6, 95-105.
- [89] T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, 401, 150-152.
- [90] L. Bini, C. Müller, J. Wilting, L. von Chrzanowski, A. L. Spek, D. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12622-12623.
- [91] N. B. Chapman, S. Sotheeswaran, K. J. Toyne, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 917.
- [92] (a) C. Hell, *Ber.* **1881**, 14, 891-893; (b) J. Volhard, *Ann.* **1887**, 242, 141-163; (c) N. Zelinsky, *Ber.* **1887**, 20, 2026.
- [93] Y. J. Chu, V. Lynch, B. L. Iverson, *Tetrahedron* **2006**, 62, 5536.
- [94] G. H. Schmid, J. Rabai, *Synthesis* **1988**, 332.
- [95] C. T. Lin, N. J. Wang, Y. L. Yeh, T. C. Chou, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2907.
- [96] J. L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2226-2227.
- [97] (a) D. Seyferth, P. Hilbert, R. S. Marmor, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4811-4812; (b) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4997.
- [98] S. Ohira, *Synth. Commun.* **1989**, 19, 561-564.
- [99] J. Pietruszka, A. Witt, *Synthesis* **2006**, 4266.
- [100] G. L. Blanc, *Bull. Soc. Chim. France* **1923**, 33, 313.
- [101] M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2845-2848.
- [102] D. Ryu, E. Park, D.-S. Kim, S. Yan, J. Y. Lee, B.-Y. Chang, K. H. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2394-2395.
- [103] G. M. Badger, J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1939**, 802-806.
- [104] B. H. Klanderman, J. W. H. Faber, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1968**, 6, 2955-2965.
- [105] J. S. Meek, W. B. Evans, V. Godefroi, W. R. Benson, M. F. Wilcox, W. G. Clark, T. Tiedeman, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4281-4285.
- [106] D. C. Caskey, B. Wang, X. Zheng, J. Michel, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2005**, 1970-1985.
- [107] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422-424.
- [108] Q. Liu, D. L. Burton, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4371-4374.
- [109] P. Nalbach, I. Pugliesi, H. Langhals, M. Thorwart, *Physical Review. Lett.* **2012**, 108, 218302-1-218302-5.
- [110] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191-214.

- [111] a) A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6260-6266; b) Y.-K. Seo, J. W. Yoon, J. S. Lee, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, P. Horcajada, C. Serre, G. Férey, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 806-810.
- [112] E. A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 3745-3752.
- [113] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [114] J. Y. Choi, J. Kim, S. H. Jung, H.-K. Kim, J.-S. Chang, H. K. Chae, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1523-1524.
- [115] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217-225.
- [116] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- [117] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- [118] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176-14177.
- [119] H. Hintz, *Forschungsbericht* **2013**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [120] M. Hirtz, "Metallorganisches Netzwerk", <http://www.roempp.com>.
- [121] S. Wuttke, C. Dietl, F. M. Hinterholzinger, H. Hintz, H. Langhals, T. Bein, 'Exploiting coordinatively unsaturated sites to create dye functionalized MOFs', *Chem. Commun.* **2013**, *angenommen*.
- [122] D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1537-1552.
- [123] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315-1329.
- [124] S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 32-36.
- [125] S. J. Garibay, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7700-7702.
- [126] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2565-2572.
- [127] O.K. Fartha, K.L. Mulfort, J.T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10223.
- [128] Y.K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S.H. Jung, Y.K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144.

- [129] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H. J. Choi, M. H. Hyun, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7524.
- [130] B. Li, Y. Zhang, D. Ma, L. Li, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6151.
- [131] J. A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Catalysis Today* **1996**, *27*, 353.
- [132] A. Vimont, F. T-Starzyk, M. Daturi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4928.
- [133] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J.T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [134] N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, S. Kitagawa, *Nature Materials* **2011**, *10*, 787.
- [135] Y. Takashima, V. M. Martinez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nature Commun.* **2011**, *2*, 168.
- [136] K. Scherer, *Dissertation* **1992**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [137] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- [138] L. Flamigni, B. Ventura, A. Barbieri, H. Langhals, F. Wetzels, K. Fuchs, A. Walter, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13406-13416.
- [139] J. A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Catalysis Today* **1996**, *27*, 353.
- [140] M. L. Kathryn, Taylor-Pashow, J. D. Rocca, Z. Yie, S. Tran, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14261.
- [141] V. B. Bojinov, N. I. Georgiev, P. Bosch, *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 127.
- [142] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8690-8696.
- [143] F. M. Hinterholzinger, S. Wuttke, P. Roy, T. Preuß, A. Schaate, P. Behrens, A. Godt, T. Bein, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3899-3901.
- [144] H. Langhals, W. Jona, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 847-851.
- [145] H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110-2116.
- [146] H. Langhals, T. Pust, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 291-294.
- [147] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368-12369.
- [148] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508-8517.
- [149] S. J. Garibay, Z. Wang, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8086-8091.
- [150] H. Langhals, T. Pust, *Green and Sustainable Chem.* **2011**, *1*, 1-6.
- [151] H. Langhals, A. Obermeier, S. Kinzel, *Ger Offen.* DE 102007059683.0, 12. Dezember **2007**.

- [152] S. Kinzel, *Dissertation* **2010**, Ludwig-Maximilians Universität München.
- [153] H. Langhals, *Anleitung Polymerpraktikum* **2008**, Ludwig-Maximilians Universität München.
- [154] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1229-1244.
- [155] H. G. O Becker, W. Berger, *Organikum*, 22. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [156] H. Langhals, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.