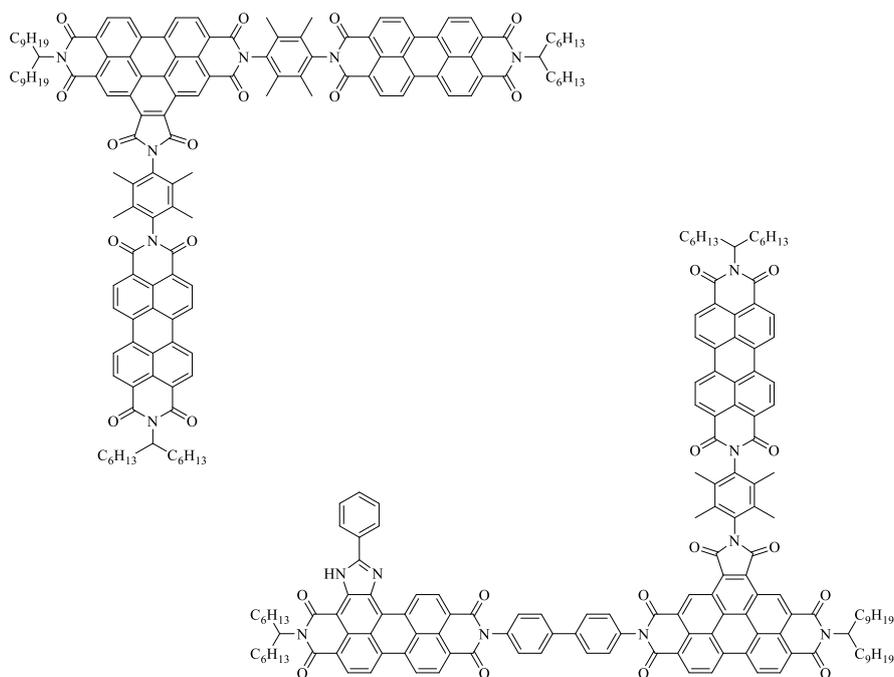


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Synthese von komplexen multichromophoren Systemen auf Carbonsäureimid-Basis zur Untersuchung von Energieübertragungsprozessen



Moritz Thomas Eberspächer

aus

Heidelberg, Deutschland

2017

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

**Synthese von komplexen multichromophoren Systemen
auf Carbonsäureimid-Basis zur Untersuchung von
Energieübertragungsprozessen**



Moritz Thomas Eberspächer

aus

Heidelberg, Deutschland

2017

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 27.01.2017

.....
Moritz Thomas Eberspächer

Dissertation eingereicht am	27.01.2017
1. Gutachter	Prof. Dr. Heinz Langhals
2. Gutachter	Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff
Mündliche Prüfung am	10.03.2017

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 2012 bis Dezember 2016 unter der Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Meinem hochverehrten Doktorvater Herrn Prof. Dr. Heinz Langhals danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, die optimale Betreuung sowie die stete Unterstützung, nicht nur in allen fachlichen Fragen. Das mir jederzeit entgegengebrachte Vertrauen, der große Freiraum bei der wissenschaftlichen Arbeit sowie die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen im Arbeitskreis bilden das Fundament dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff danke ich recht herzlich für die Übernahme des Koreferats.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die Bereitstellung einiger Chemikalien bedanken. Insbesondere gilt mein Dank den Herren Markus Herman, Thorben Schlücker, Dr. Dominik Zgela und Dr. Alexander Hofer, nicht nur für ihre Kompetenz und Hilfsbereitschaft in fachlichen Fragen, sondern auch für die lockere Laboratmosphäre und die eine oder andere Unternehmung außerhalb des Arbeitsalltags. Weiterhin möchte ich Herrn Dr. Matthias Zwiener, Herrn Dr. Christian Dietl, Frau Dr. Patricia Braun und Frau Tanja Schmid für den heiteren und stets kollegialen Laboralltag danken.

Auch meinen Praktikanten Thomas Schmelmer, Michael Willmann, Jan Schmidt, Marco Reichel, Max Born und Andreas Hofmann danke ich für ihre engagierte und selbstständige Arbeitsweise, durch die sie wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gebührt außerdem allen Mitarbeitern des Departments Chemie für die Durchführung der umfangreichen Analytik. Herrn Dr. David Stephenson und Frau Claudia Dubler danke ich für die Messung der NMR-Spektren. Ebenso danke ich Frau Brigitte Breitenstein, Herrn Dr. Werner Spahl und insbesondere Frau Sonja Kosak und Frau Carola Draxler für die massenspektrometrischen Analysen und die netten fachlichen Gespräche. Herrn Robert Eicher und Frau Susanne Sauerer danke ich für die Durchführung der Elementaranalytik. Zudem gilt mein Dank Herrn Dr. Peter Mayer für die Röntgenstrukturanalysen.

Weiterhin möchte ich mich ebenfalls bei Herrn Dieter Wolf von der Elektrotechnik für die hervorragende Beratung in technischen Fragen sowie die raschen Reparaturen diverser dringend benötigter Elektrogeräte bedanken. Herrn Rudolf Klinger und seinem Team von der Glastechnik danke ich für die raschen Reparaturen defekter Glasgeräte und insbesondere die ausgezeichnete Anfertigung eines Phasenteilers, welcher für eine der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthesen von zentraler Bedeutung war.

Herrn Dr. Markus Speckbacher (Wella AG / Procter & Gamble) sowie Herrn Dr. Oswald Krotz (Klüber Lubrication SE & Co. KG) danke ich vielmals für die Bereitstellung von Spezialchemikalien.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern Dr. Bettina und Dr. Bruno Eberspächer sowie meinem Bruder Tilman Eberspächer, ohne deren immerwährende Unterstützung und finanzielle Hilfe auch in schwierigen Phasen des Studiums und der Promotion die Entstehung der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank für eure Unterstützung und Hilfe während dieser Zeit! Außerdem möchte ich mich ganz herzlich für die geleisteten Korrekturarbeiten bedanken.

Moritz Eberspächer

Für meine Familie

„Die Endlosigkeit des wissenschaftlichen Ringens sorgt unablässig dafür, daß dem forschenden Menschen seine beiden edelsten Antriebe erhalten bleiben und immer wieder von neuem angefacht werden: die Begeisterung und die Ehrfurcht.“

Max Planck

Inhaltsverzeichnis

I.	Allgemeiner Teil	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Azulen	2
1.3	Lösliche Perylenfarbstoffe	3
1.4	<i>Förster</i> Resonanz Energie Transfer (FRET)	7
1.5	Problemstellung	11
II.	Theoretischer Teil	13
2.1	Synthese von Vorstufen	13
2.1.1	Synthese von Azulen	13
2.1.1.1	Untersuchung des Einflusses der Menge der eingesetzten Edukte in der <i>Ziegler-Hafner</i> -Synthese auf die erzielte Ausbeute	17
2.1.1.2	Vereinfachung der Aufarbeitung insbesondere größerer Ansätze in der <i>Ziegler-Hafner</i> -Synthese	18
2.1.1.3	Weitere Umsetzungen gemäß der <i>Ziegler-Hafner</i> -Synthese unter Verwendung unterschiedlicher Amine	21
2.1.1.4	Anwendungen von reinem Azulen	24
2.1.2	Synthese von Azetidin	32
2.1.3	Synthese von Perylen-basierten Vorstufen	39
2.1.3.1	Perylenverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten als Substrate für weitere Modifikationen	39
2.1.3.2	Synthese von Phenylimidazolo-substituierten Perylenderivaten durch laterale heterocyclische Ringerweiterung	42
2.1.3.3	Laterale Erweiterung von Perylenbisimidderivaten durch <i>Diels-Alder-Clar</i> -Reaktion mit 4-PTAD	47
2.1.3.4	Laterale Erweiterung von Perylenbisimidderivaten durch <i>Diels-Alder-Clar</i> -Reaktion mit Maleinsäureanhydrid	49
2.2	Synthese von Coronenderivaten durch zweifache <i>Diels-Alder-Clar</i> -Reaktion	63
2.2.1	Synthese von Coronendicarbonsäuremonoimid	63
2.2.2	Synthese von Coronentetracarbonsäurebisimid	64
2.2.3	Synthese von Coronenhexacarbonsäuretrisimid	67

2.2.4	Synthese von Coronenocarbonsäuretetraimid	69
2.2.5	Einfluss zunehmender Substitution mit Carbonsäureimiden auf die spektroskopischen Eigenschaften und Vergleich der synthetisierten Coronenderivate	72
2.2.6	Funktionalisierte Coronenderivate und Darstellung multichromophorer Systeme	73
2.3	Synthese von Perylen-basierten multichromophoren Systemen	82
2.3.1	Synthese von bifunktionellen Perylenfarbstoffen für die Darstellung Perylen-basierter Trichromophore	82
2.3.1.1	Synthese von bifunktionellen Perylenfarbstoffen mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen für die Darstellung Perylen-basierter Trichromophore mit drei unterschiedlichen Chromophoren	82
2.3.1.2	Synthese Perylen-basierter Trichromophore durch konsekutive Kondensationsreaktionen	95
2.3.2	Synthese neuartiger Perylen-basierter Bichromophore	107
2.3.3	Synthese neuer multichromophorer Farbstoffsysteme als molekulare Metamaterialbausteine	116
2.4	Synthese von Azulen-basierten multichromophoren Systemen	125
2.4.1	Synthese von funktionalisierten Azulenderivaten für die Darstellung Azulen-basierter Multichromophore	125
2.4.2	Synthese von Azulen-Perylen-Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung	127
2.4.3	Synthese von Azulen-Perylen-Multichromophoren über Kondensationsreaktionen	130
2.5	Synthese von DPP- und Purpur-basierten multichromophoren Systemen	139
2.5.1	Synthese von Vorstufen	139
2.5.2	Syntheseversuche zur Darstellung von DPP-Perylen- Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung	144
2.5.3	Syntheseversuche zur Darstellung von DPP-Azulen- Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung	146
2.5.4	Syntheseversuche zur Darstellung von Purpur-Perylen- Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung	147

2.5.5	Syntheseversuche zur Darstellung von Purpur-Azulen-Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung	149
2.6	Synthese neuartiger Pyrrolidin- und Azetidin-substituierter Perylen- und Benzoperylene farbstoffe	151
2.6.1	Synthese neuartiger Pyrrolidin-substituierter Benzoperylentrisimide	151
2.6.2	Synthese neuartiger Azetidin-substituierter Benzoperylentrisimide und Perylenbisimide	162
2.6.3	Reaktionskinetische Untersuchungen ausgewählter <i>peri</i> -Arylen-Verbindungen mit Azetidin	173
III.	Zusammenfassung	195
IV.	Experimenteller Teil	199
4.1	Allgemeines	199
4.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	199
4.1.2	Aufreinigung	199
4.1.3	Analytik	200
4.1.4	Chemikalien und Lösungsmittel	203
4.2	Synthesen	205
4.2.1	Synthesen von Vorstufen	205
4.2.1.1	Azulen (1)	205
4.2.1.2	Bis(4-methoxyphenyl)methanamin ^[68] (30)	211
4.2.1.3	1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (27)	213
4.2.1.4	Azetidinhydrochlorid ^[63d] (25)	214
4.2.1.5	2,9-Bis-(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 ^[22a] (3)	215
4.2.1.6	2,9-Bis(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon ^[22b] (32)	216
4.2.1.7	9-(1-Hexylheptyl)-1 <i>H</i> -isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10(9 <i>H</i>)-tetraon ^[74] (31)	217
4.2.1.8	9-(1-Nonyldecyl)-1 <i>H</i> -isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10(9 <i>H</i>)-tetraon ^[74] (33)	218
4.2.1.9	2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]-diisochinolin-1,10,12(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon ^[27,75] (5) / 8,15-Bis-(1-hexylheptyl)phenanthra-[2,1,10- <i>def</i> :7,8,9- <i>d'e'f'</i>]-2,5-	

	diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidazo[4,5- <i>h</i> :4'5'- <i>h</i>]-diisochinolin-7,9,14,16-tetraon ^[27,75] (34)	220
4.2.1.10	2,11-Bis(1-Nonyldecyl)-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 ^[77] (36)	224
4.2.1.11	12-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)imidazo[4,5- <i>h</i>]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10(9 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon ^[75] (35a) / 12-phenyl-2-(1-hexylheptyl)imidazo[4',5':7,8]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon ^[75] (35b)	225
4.2.1.12	9-(1-Nonyldecyl)-12-phenylimidazo[4,5- <i>h</i>]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10(9 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon ^[77] (37a) / 2-(1-Nonyldecyl)-12-phenylimidazo[4',5':7,8]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin-1,3,8,10(2 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon ^[77] (37b)	227
4.2.1.13	11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid ^[26b] (38) / 1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis(1-hexylheptylimid) ^[81c] (39)	230
4.2.1.14	12-(1-Nonyldecyl)-7-phenyl-7,12-dihydro-1 <i>H</i> ,6 <i>H</i> -pyrano[3',4',5':4,5]naphtho[2,1,8- <i>def</i>]pyrido[3',4',5':4,5]naphtho[8,1,2- <i>hij</i>][1,2,4]triazolo[1,2- <i>b</i>]phthalazine-1,3,6,8,11,13-hexaon (40) / <i>S19-MIMA-PTAD</i> -(2 <i>x</i>) 41	233
4.2.1.15	<i>N,N'</i> -Bis(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid) (4)	236
4.2.1.16	<i>N,N',N''</i> -Tris(1-hexylheptyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9,11,12-tris(dicarboximid) ^[84] (43)	238
4.2.1.17	<i>S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylene</i> ^[75] 46	240
4.2.1.18	<i>S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylene-Trisimid</i> ^[84] 100	241
4.2.1.19	7-Phenyl-2,12-di(1-hexylheptyl)-6 <i>H</i> -isobenzofuro[4',5',6',7':6,7]dipyrido[3',4',5':3,4;3'',4'',5'':9,10]-	

	perylene[1,12- <i>cde</i>][1,2,4]triazolo[1,2- <i>a</i>]pyridazin- 1,3,6,8,11,13,15,17(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i> ,12 <i>H</i>)-octaon ^[81c] (47)	243
4.2.1.20	<i>S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylen</i> 48	245
4.2.1.21	<i>S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimid</i> 49	247
4.2.1.22	10-(1-Nonyldecyl)-1 <i>H</i> - furo[3',4':4,5]isochromeno[4',5',6':7,8,9]pyreno[2,1,10- <i>def</i>]isochinolin-1,3,5,7,9,11(10 <i>H</i>)-hexaon (50)	249
4.2.2	Synthesen von Coronenderivaten und -vorstufen	252
4.2.2.1	Naphtho[2',1',8':3,4,5]pyreno[1,2- <i>c</i>]furan-1,3-dion ^[79]	252
4.2.2.2	2-(1-Hexylheptyl)-1 <i>H</i> -perylene[1,12- <i>efg</i>]isoindol-1,3(2 <i>H</i>)- dion (52)	253
4.2.2.3	2-(1-Nonyldecyl)-1 <i>H</i> -perylene[1,12- <i>efg</i>]isoindol-1,3(2 <i>H</i>)- dion	255
4.2.2.4	2-(1-Hexylheptyl)-1 <i>H</i> -benzo[8,9]furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i>]isochinolin-1,3,11,13(2 <i>H</i>)-tetraon ^[85c] (56)	257
4.2.2.5	2-(1-Nonyldecyl)-1 <i>H</i> -benzo[8,9]furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i>]isochinolin-1,3,11,13(2 <i>H</i>)-tetraon (64)	258
4.2.2.6	2,12-Di(1-hexylheptyl)benzo[8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i>]isochinolin-1,3,11,13(2 <i>H</i> ,12 <i>H</i>)-tetraon ^[85c] (57)	260
4.2.2.7	12-(4-Bromophenyl)-2-(1- nonyldecyl)benzo[8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10- <i>def</i>]isochinolin-1,3,11,13(2 <i>H</i> ,12 <i>H</i>)-tetraon (65)	261
4.2.2.8	11-(1-Hexylheptyl)-3 <i>H</i> -isobenzofuro[4',5'6',7':6,7]perylene[1,12- <i>efg</i>]isoindol-3,5,10,12(11 <i>H</i>)-tetraon (53)	263
4.2.2.9	11-(1-Nonyldecyl)-3 <i>H</i> -isobenzofuro[4',5',6',7':6,7]perylene[1,12- <i>efg</i>]isoindol-3,5,10,12(11 <i>H</i>)-tetraon (60)	265
4.2.2.10	2,13-Di(1- hexylheptyl)benzo[6,7]furo[3',4':4,5]pyrrolo[3',4':10,11]perylene[2, 1,12- <i>defg</i>]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2 <i>H</i> ,13 <i>H</i>)-hexaon (58)	267
4.2.2.11	13-(4-Bromophenyl)-2-(1- nonyldecyl)benzo[6,7]furo[3',4':4,5]pyrrolo- [3',4':10,11]perylene[2,1,12- <i>defg</i>]isochinolin- 1,3,5,7,12,14(2 <i>H</i> ,13 <i>H</i>)-hexaon (66)	269

4.2.2.12	4,11-Di(1-hexylheptyl)perylene[1,12- <i>efg</i> :6,7- <i>e'f'g'</i>]diisoindol-3,5,10,12(4 <i>H</i> ,1 <i>H</i>)-tetraon (54)	271
4.2.2.13	2,6,13-Tris(1-hexylheptyl)-1 <i>H</i> -benzo[6,7]dipyrrolo[3',4':4,5;3'',4''':10,11]perylene[2,1,12- <i>defg</i>]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,13 <i>H</i>)-hexaon (59)	273
4.2.2.14	6,13-Bis(4-bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)-1 <i>H</i> -benzo[6,7]dipyrrolo[3',4':4,5;3'',4''':10,11]perylene[2,1,12- <i>defg</i>]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,13 <i>H</i>)-hexaon (67)	275
4.2.2.15	<i>Coronen-S13-Tetraimid</i> 44	276
4.2.2.16	4-(1-Nonyldecyl)-11-(2,3,5,6-tetramethyl-4-(9-(1-nonyldecyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydroanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-2(1 <i>H</i>)-yl)phenyl)perylene[1,12- <i>efg</i> :6,7- <i>e'f'g'</i>]diisoindol-3,5,10,12(4 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (62)	279
4.2.2.17	6-(4-Bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)-13-(2,3,5,6-tetramethyl-4-(9-(1-nonyldecyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydroanthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisoquinolin-2(1 <i>H</i>)-yl)phenyl)-1 <i>H</i> -benzo[6,7]dipyrrolo[3',4':4,5;3'',4''':10,11]perylene[2,1,12- <i>defg</i>]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,13 <i>H</i>)-hexaon (68)	281
4.2.3	Synthesen von Perylen-basierten multichromophoren Systemen und entsprechend funktionalisierten Vorstufen	284
4.2.3.1	2-(4-Bromophenyl)-9-(1-nonyldecyl)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 (72)	284
4.2.3.2	Benzoperylenderivat 73	285
4.2.3.3	2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-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 ^[128] (74)	288
4.2.3.4	2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-nonyldecyl)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 (61)	289
4.2.3.5	Bichromophor 75	291
4.2.3.6	<i>S13-Violettes-OBISIM-Derivat</i> 69	294
4.2.3.7	<i>S13-Violettes-OBISIM-Derivat</i> 70	296
4.2.3.8	<i>S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylene-Trisimid</i> 77	298
4.2.3.9	<i>S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylene-Trisimid</i> 78	300

4.2.3.10	Trichromophor 76	302
4.2.3.11	1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-dinitrobenzol (80)	304
4.2.3.12	2,3,5,6-Tetramethyl-4-nitroanilin (81)	305
4.2.3.13	2-(1-Nonyldecyl)-9-(2,3,5,6-tetramethyl-4-nitrophenyl)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 (82)	306
4.2.3.14	Benzoperylenderivat 83	308
4.2.3.15	Bichromophor 84	310
4.2.3.16	Bichromophor 85	312
4.2.3.17	Bichromophore 86a + 86b	313
4.2.3.18	Trichromophor 87	315
4.2.3.19	<i>S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen</i> -Trisimid 88	318
4.2.3.20	2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-12-(1-nonyldecyl)-7- phenyl-1 <i>H</i> -pyrido-[3',4',5':4,5]naphtha[2,1,8- <i>def</i>]pyrido[3',4',5':4,5]naphtha[8,1,2- <i>hij</i>][1,2,4]triazolo[1,2- <i>b</i>]phthalazin-1,3,6,8,11,13(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i> ,12 <i>H</i>)-hexaon (90)	320
4.2.3.21	<i>S13-Violettes-OBISIM-Derivat</i> 92	322
4.2.3.22	Bichromophore 93a + 93b	325
4.2.3.23	10-(1-Nonyldecyl)-6-(1- hexylheptyl)isochromeno[4',5',6':7,8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno- [2,1,10- <i>def</i>]isochinolin-1,3,5,7,9,11(6 <i>H</i> , 10 <i>H</i>)-hexaon (95)	327
4.2.3.24	Bichromophor 96	329
4.2.3.25	Bichromophor 97	331
4.2.3.26	<i>N,N''</i> -Bis(1-hexylheptyl)- <i>N'</i> -(4-amino-2,3,5,6- tetramethylphenyl)benzo[<i>ghi</i>]-perylene-2,3,8,9,11,12- hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid ^[77] (98)	334
4.2.3.27	Bichromophor 99	335
4.2.4	Synthesen neuer multichromophorer Farbstoffsysteme als molekulare Metamaterialbausteine und entsprechende Vorstufen	338
4.2.4.1	2,7-Bis(4-amino-2,3,5,6- tetramethylphenyl)benzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin- 1,3,6,8(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i>)-tetraon ^[77] (102)	338
4.2.4.2	16,16'-((1,3,6,8-Tetraoxo-1,3,6,8- tetrahydrobenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-2,7-diyl)bis(2,3,5,6- tetramethyl-4,1-phenylen))bis(7-phenyl-2,12-di(1-hexylheptyl)-	

	1 <i>H</i> ,6 <i>H</i> -	
	[1,2,4]triazolo[1'',2'':1',2']pyridazino[3',4',5',6':6,7]dipyrido[3',4',5':3,4;3'',4'',5'':9,10]peryleneo[1,12- <i>efg</i>]isoindol-	
	1,3,6,8,11,13,15,17(2 <i>H</i> ,7 <i>H</i> ,12 <i>H</i> ,16 <i>H</i>)-octaon) (103)	339
4.2.4.3	Trichromophor 104	341
4.2.4.4	11,11'-((1,3,6,8-Tetraoxo-1,3,6,8-tetrahydrobenzo[<i>lmn</i>][3,8]phenanthrolin-2,7-diyl)bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1-phenylen))bis(4-(1-nonyldecyl)peryleneo[1,12- <i>efg</i> :6,7- <i>e'f'g'</i>]diisoindol-3,5,10,12(4 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon) (105)	343
4.2.5	Synthesen von Azulen-basierten multichromophoren Systemen und Vorstufen	345
4.2.5.1	2-(2-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ^[105] (106a) / 2-(1-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ^[105] (106b)	345
4.2.5.2	Nitroethen ^[108] (107)	347
4.2.5.3	1-(2-Nitroethyl)azulen ^[107] (108a) / 1,3-Bis(2-nitroethyl)azulen ^[107] (108b)	348
4.2.5.4	2-(1-Azulenyl)ethan-1-amin ^[107] (109a)	351
4.2.5.5	2,2'-(Azulen-1,3-diyl)bis(ethan-1-amin) (109b)	353
4.2.5.6	5-Brom-2,9-di(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 (110a) / 5,13-Dibrom-2,9-bis(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 (110b) / 5,12-Dibrom-2,9-bis(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 (110c)	354
4.2.5.7	5-(2-Azulenyl)-2,9-di(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 (111)	357
4.2.5.8	2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-bromphenyl)imidazolo[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 ^[75] (112)	358
4.2.5.9	5-(4-Azulen-2-ylphenyl)-2,11-di(1-hexylheptyl)imidazolo[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 (113)	359
4.2.5.10	Trichromophor 114	360

4.2.5.11	Trichromophor 115	361
4.2.5.12	9,9'-(Azulen-1,3-diylbis(ethan-2,1-diyl))bis(2-(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) (116)	363
4.2.5.13	Trichromophor 117	365
4.2.6	Synthesen von DPP- und Purpur-basierten multichromophoren Systemen und Vorstufen	368
4.2.6.1	Bernsteinsäurediisopropylester ^[113] (118)	368
4.2.6.2	3,6-Bis(4-bromophenyl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion ^[112] (119)	369
4.2.6.3	Di- <i>tert</i> -butyl-3,6-bis(4-bromophenyl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-2,5(1 <i>H</i> ,4 <i>H</i>)-dicarboxylat ^[114] (120)	370
4.2.6.4	Di- <i>tert</i> -butyl-(<i>E</i>)-6,6'-dibromo-3,3'-dioxo-[2,2'-biindolinylden]-1,1'-dicarboxylat ^[118] (122)	371
4.2.6.5	6-(4-Bromophenyl)-2,10-bis(1-hexylheptyl)-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>)-hexaon (123)	373
4.2.6.6	2,10-Bis(1-hexylheptyl)-6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-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>)-hexaon (124)	375
4.2.6.7	Di- <i>tert</i> -butyl-3,6-bis(4-(azulen-2-yl)phenyl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrole-2,5(1 <i>H</i> ,4 <i>H</i>)-dicarboxylat (126)	378
4.2.6.8	Di- <i>tert</i> -butyl-(<i>E</i>)-6,6'-di(azulen-2-yl)-3,3'-dioxo-[2,2'-biindolinylden]-1,1'-dicarboxylat (128)	379
4.2.7	Synthesen neuartiger Pyrrolidin- und Azetidin-substituierter Perylen- und Benzoperylenfarbstoffe	382
4.2.7.1	<i>S13</i> -Benzoperylen-Trisimid 129 / <i>S13</i> -Benzoperylen-Trisimide 130a + 130b	382
4.2.7.2	<i>S13</i> -Violettes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimide 131a + 131b ...	386
4.2.7.3	<i>S13</i> -Benzoperylen-Trisimid 132 / <i>S13</i> -Benzoperylen-Trisimide 133a + 133b	388
4.2.7.4	4-(Azetidin-1-yl)-2,9-di(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 (134)	392

4.2.7.5	4,7-Di(azetidin-1-yl)-2,9-(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 (135)	394
V.	Anhang	397
5.1	Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen	397
5.2	Verwendete Einheiten und Abkürzungen	398
5.3	Ergänzende kristallographische Daten	401
5.3.1	1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (27)	401
5.3.2	2,9-Bis-(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 (3)	405
5.3.3	12-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)imidazo[4,5- <i>h</i>]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9- <i>def</i>]isochinolin- 1,3,8,10(9 <i>H</i> ,11 <i>H</i>)-tetraon (35a)	413
5.3.4	Di- <i>tert</i> -butyl-3,6-bis(4-bromophenyl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol- 2,5(1 <i>H</i> ,4 <i>H</i>)-dicarboxylat (120)	425
5.3.5	Di- <i>tert</i> -butyl-(<i>E</i>)-6,6'-dibromo-3,3'-dioxo-[2,2'-biindolinylden]-1,1'- dicarboxylat (122)	430
5.4	Abbildungsverzeichnis	435
5.5	Tabellenverzeichnis	445
5.6	Literaturverzeichnis	447

I. Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung

Die Fähigkeit zu sehen ist für den Menschen vermutlich der wichtigste der fünf Sinne. Dementsprechend üben Farben und Farbmittel seit jeher eine große Faszination auf die Menschheit aus. Der Begriff *Farbmittel* dient dabei als Überbegriff für alle farbgebenden Substanzen, als *Farbstoffe* bezeichnet man in der Regel nur in ihrem Anwendungsmedium lösliche, organische Verbindungen. Waren es zunächst natürlich vorkommende Pigmente, welche bereits vor mehreren tausend Jahren zur Anfertigung von Höhlenmalereien verwendet wurden, so wurden von der Antike an bis in die Neuzeit aus Pflanzen gewonnene Naturfarbstoffe wie Indigo oder Alizarin zum Anfärben von Textilien verwendet.^[1] Schwer zugängliche Farbstoffe wie der scharlachrote Purpur, welcher ursprünglich aus der Hypobranchialdrüse der Purpurschnecke gewonnen wurde, waren den Kleidungsstücken hoher Würdenträger vorbehalten.^[2] Die Oxidation von Indigo zu Pikrinsäure (*Woulfe*, 1771) gilt als erstes Beispiel der Herstellung synthetischer Farbstoffe, es dauerte jedoch bis zur Entdeckung des Mauveins (*Perkins*, 1856), bis sich diese industriell durchsetzen konnten. In der Folge gelang vor allem in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts die Entwicklung neuer Farbstoffe und Farbstoffklassen, welche teilweise, wie z. B. die Azofarbstoffe, auch heute noch von Bedeutung sind. Hierbei spielte insbesondere Deutschland bei der Entwicklung neuer Synthesestrategien eine Schlüsselrolle, wie anhand der Entstehung namhafter Farbstofffabriken wie *BASF* (1865) oder *Agfa* (1867) zu dieser Zeit nachvollzogen werden kann.^[3] In der Folge verdrängten synthetische Farbstoffe die Naturfarbstoffe fast vollständig, auch ursprünglich aus der Natur gewonnene Farbstoffe wie der heute noch verwendete Indigo werden mittlerweile synthetisch hergestellt. Dienten Farbstoffe lange Zeit fast ausschließlich ästhetischen Zwecken, so gewinnen heutzutage ihre funktionellen Eigenschaften mehr und mehr an Bedeutung.^[4] Verschiedene Farbstoffsysteme können hinsichtlich zahlreicher Eigenschaften molekular maßgeschneidert werden und kommen daher mittlerweile in vielen unterschiedlichen Bereichen wie der Medizin, in Autolacken, oder der Biotechnologie zum Einsatz und stehen weiterhin im Fokus der aktuellen Wissenschaft zur Erforschung neuer Methoden auf dem Gebiet der Energieumwandlung oder Datenspeicherung.^[5,6,7,8]

1.2 Azulen

Das Prinzip der Farbigkeit beruht auf Verbindungen, welche aufgrund ihrer Struktur im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren und/oder emittieren und auf diese Weise einen farbgebenden Eindruck beim Betrachter hinterlassen. Eine solche Verbindung stellt Azulen (**1**) als ein Konstitutionsisomer des Naphthalins dar.



1

Abb. 1: Azulen (1).

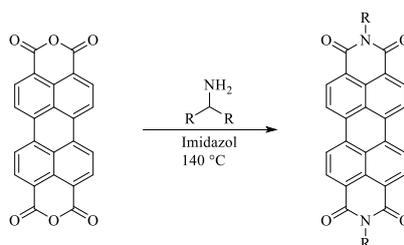
Die Entdeckung von Azulenverbindungen reicht bis ins 15. Jahrhundert zurück; bereits zu dieser Zeit wurde durch Wasserdampfdestillation von Kamille ein tiefblaues, ätherisches Öl gewonnen, welchem eine entzündungshemmende Wirkung zugeschrieben wurde. Verantwortlich für die intensive Farbe ist dabei 7-Ethyl-1,4-dimethylazulen (Chamazulen), das bei der Destillation aus Matricin, einem Sesquiterpenlacton, als natürlichem Bestandteil der Kamille entsteht.^[9] Die Isolierung von reinem Chamazulen gelang erstmals durch *Sherndal* (1915), die korrekte Summenformel konnte anschließend von *Ruzicka* aufgestellt werden (1926).^[10,11] Die Aufklärung der Struktur gelang jedoch erst durch die Arbeit von *Pfau* und *Plattner* (1936).^[12] Weitere Arbeiten von *Plattner* befassten sich mit dem Einfluss von Substituenten auf die Farbigkeit von Azulen und seinen Derivaten; hierbei konnte gezeigt werden, dass die Absorptionseigenschaften maßgeblich von der Position eines Substituenten und weniger von dessen Art und chemischer Beschaffenheit beeinflusst werden.^[13] Die von *Ziegler* und *Hafner* entwickelte und nach ihnen benannte Synthese machte Azulen und seine Derivate schließlich leichter und in besseren Ausbeuten zugänglich (1955).^[14] Im Gegensatz zu seinem Isomer Naphthalin, das farblos ist, besitzt Azulen eine intensive blaue Farbe, von der auch der Name der Verbindung herrührt (von spanisch *azul* „blau“). Die Ursache hierfür kann auf die unterschiedlichen Koeffizienten der Molekülorbitale, welche am Übergang vom S_0 - in den S_1 -Zustand beteiligt sind, zurückgeführt werden. Dies führt zu einer energetischen Absenkung des S_1 -Zustands und damit einer Absorption im sichtbaren

Wellenlängenbereich, wohingegen Naphthalin im UV-Bereich absorbiert. Weiterhin resultiert hieraus eine Anhebung des zweiten angeregten Zustands, was insgesamt zu einer ungewöhnlich großen Lücke im blauen Bereich (360-450 nm) des Absorptionsspektrums führt, dem sogenannten „Blue Window“.^[15] Infolge des großen energetischen Abstands ist die strahlungsfreie Relaxation vom S_2 - in den S_1 -Zustand verlangsamt; dies ermöglicht Azulene und einigen seiner Derivate eine Fluoreszenz aus dem zweiten angeregten Zustand. Diese Verbindungen gehören damit zu den wenigen, welche die Regel von *Kasha* verletzen, nach der als Konsequenz aus den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den höheren angeregten Zuständen Fluoreszenz nur aus dem ersten angeregten Zustand erfolgt.^[16] Die Fluoreszenzquantenausbeute von Azulenen beträgt jedoch lediglich 3% in Chloroform und ist damit vergleichsweise niedrig. Es besitzt außerdem ein für aromatische Kohlenwasserstoffe ungewöhnlich hohes Dipolmoment von ca. 0.8 Debye und ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch sehr gut in organischen Lösungsmitteln.^[17] Die Verbindung sublimiert bereits bei Raumtemperatur langsam, diese Eigenschaft kann zur Isolierung hochreinen Azulens genutzt werden. Es wirkt entzündungshemmend und kommt daher auch als Bestandteil von Kosmetika zum Einsatz. Azulen ist metastabil, es isomerisiert bei hohen Temperaturen oder jahrelanger Lagerung zum thermodynamisch stabileren Naphthalin.^[18]

1.3 Lösliche Perylenfarbstoffe

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelte Farbstoffklasse der Perylene bietet eine Reihe an Möglichkeiten zur molekularen Funktionalisierung und eignet sich daher für eine große Bandbreite an Anwendungen in Forschung und Technik. Nach ihrer Entdeckung zu Anfang des 20. Jahrhunderts durch *Kardos* wurden diese aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit zunächst nur als Pigmente und Küpenfarbstoffe eingesetzt, ihr Potential als Fluoreszenzfarbstoffe wurde erst 1959 von *Geissler* und *Remy* erkannt.^[19,20] Aufgrund der Größe des aromatischen Kerns weisen diese Verbindungen eine starke Aggregationstendenz auf, welche häufig auch als „ π -Stacking“ bezeichnet wird und die ihre Schwerlöslichkeit erklärt. Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen in die Molekülstruktur kann dies unterbunden werden, sodass Fluoreszenzfarbstoffe mit guter Löslichkeit in lipophilen Medien erhalten werden. Häufig wird hierbei von dem nicht fluoreszierenden Pigment Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid (**2**) ausgegangen, das über eine Kondensationsreaktion mit primären

Aminen mit sperrigen Resten in einer Imidazolschmelze zu den entsprechenden Perylenbisimiden umgesetzt wird. Als besonders geeignet für eine gute Löslichkeit haben sich dabei 2,5-Di(*tert*-butyl)phenylsubstituenten oder aliphatische Substituenten auf Basis symmetrischer *sek*-Alkylketten erwiesen (Abb. 2).^[21,22]



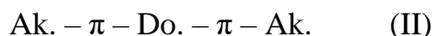
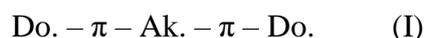
2

Abb. 2: Synthese löslicher Perylenbisimide durch Einführung sterisch anspruchsvoller *sek*-Alkylreste.

Als *sek*-Alkylamine werden bevorzugt solche mit gleich langen Alkylketten wie 1-Hexylheptyl- oder 1-Nonyldecylreste eingesetzt, da auf diese Weise die Bildung von Diastereomerenpaaren verhindert werden kann, die grundsätzlich Mischungen ähnlicher Substanzen darstellen. Wie quantenmechanische Rechnungen gezeigt haben, liegt sowohl im HOMO als auch im LUMO des Perylenchromophors eine Knotenebene an den Stickstoffatomen vor, sodass die Wahl des Substituenten einen verschwindend geringen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften des Farbstoffs hat.^[23] Die auf diese Weise erhaltenen Perylenfarbstoffe zeichnen sich durch ihre hervorragenden optischen Eigenschaften (molarer Extinktionskoeffizient $\epsilon = 87000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi = 1.00$), ihre hohe chemische und thermische Beständigkeit sowie ihre niedrige Toxizität aus und eignen sich daher besonders als Ausgangsverbindungen für weitere Modifikationen und den Einsatz in multichromophoren Systemen.

Eine Veränderung der optischen Eigenschaften gelingt durch das Einführen unterschiedlicher Substituenten am aromatischen Kern. Dabei kann zwischen Substituenten mit Donor- oder Akzeptoreigenschaften unterschieden werden, welche nach der Farbstofftheorie von *König* und *Ismailsky* zu einer bathochromen bzw. hypsochromen Verschiebung der Absorptionseigenschaften der Verbindung führen.^[24,25] Entsprechend dieser Theorie wird

davon ausgegangen, dass sich das chromophore System der meisten organischen Farbstoffe aus Donor- (Do.) und Akzeptorsubstituenten (Ak.) zusammensetzt, welche über ein π -System miteinander in Verbindung stehen. Es wird dabei zwischen den folgenden beiden Anordnungen unterschieden:



Die hier diskutierten Perylenbisimide lassen sich dem zweiten Fall zuordnen, wobei die Carbonylgruppen der Imidgruppen die Akzeptorsubstituenten darstellen. Eine zentrale Donorfunktion liegt jedoch nicht vor, sodass eine relativ kurzwellige Absorption resultiert. Eine noch kürzerwellige Absorption kann erreicht werden, wenn der aromatische Kern mit weiteren Akzeptoren modifiziert wird, wie es beispielsweise über die von *H. Langhals* und *S. Kirner* entwickelte Darstellungsmethode von *S13-Benzoperylen*ⁱ **4** über eine *Diels-Alder-Reaktion* von *S13-Perylenbisimid*ⁱⁱ **3** mit anschließender Oxidation mit *p*-Chloranil möglich ist (Abb. 3).^[26]

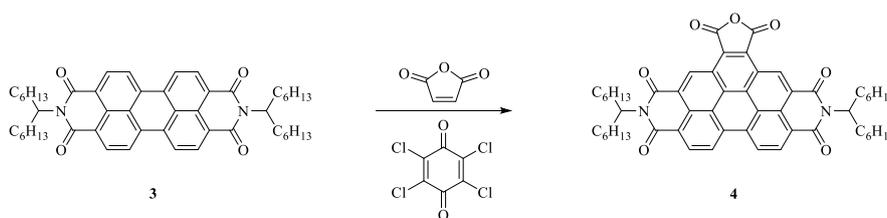


Abb. 3: Darstellung von *S13-Benzoperylen* **4** nach *H. Langhals* und *S. Kirner*.^[26]

Neben der Änderung der optischen Eigenschaften wird hierdurch eine zusätzliche funktionelle Gruppe eingefügt, über die weitere Funktionalisierungen der Verbindung orthogonal zur *N-N*-Molekülachse ermöglicht werden.

ⁱ *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid) (**4**) wird auch als *S13-Benzoperylen* bezeichnet.

ⁱⁱ 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(*2H,9H*)-tetraon (**3**) wird auch als *S13-Perylenbisimid* bezeichnet.

Die Modifikation der optischen Eigenschaften durch die Einführung einer Donorfunktion kann am Beispiel der Umsetzung von *S13-Perylenbisimid* mit Natriumamid in Benzotrinitril entsprechend der von *H. Langhals*, *A. Obermeier* und *S. Kinzel* erarbeiteten Synthese gezeigt werden.^[27] Abb. 4 zeigt die dabei entstehende Verbindung *S13-Violettes-OBISIM*ⁱⁱⁱ **5**.

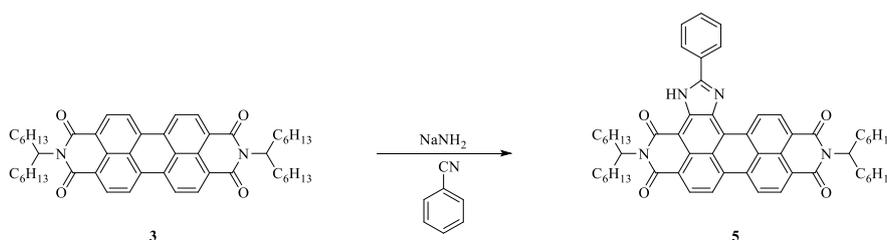


Abb. 4: Darstellung von *S13-Violettes-OBISIM* **5** nach *H. Langhals*, *A. Obermeier* und *S. Kinzel*.^[27]

Durch die laterale Ringerweiterung wird der Hauptanteil der Absorption gegenüber dem Edukt **3** langwellig verschoben. Diese Klasse von Perylenfarbstoffen besitzt ebenfalls eine Fluoreszenzquantenausbeute von nahezu 100% und mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 88000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ eine hohe Farbstärke. Generell eignet sich die Einführung von Aminen als Substituenten, um eine Rotverschiebung der Absorption zu erreichen. Eine elegante Methode wurde erstmals 2011 von *H. Langhals* und *S. Christian* beschrieben; durch einfaches Rühren von *S13-Perylenbisimid* in Pyrrolidin bei Raumtemperatur können sowohl der einfach als auch der doppelt substituierte Farbstoff **6a** bzw. **6b** erhalten werden (Abb. 5).^[28]

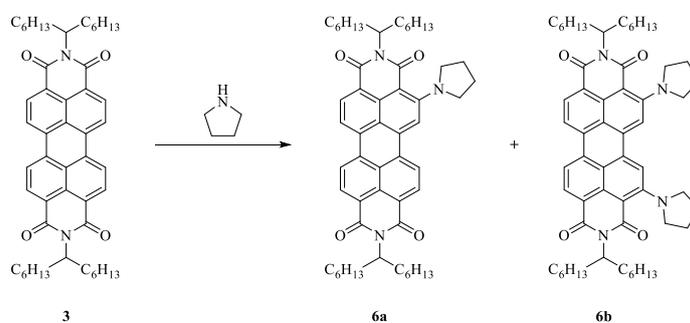
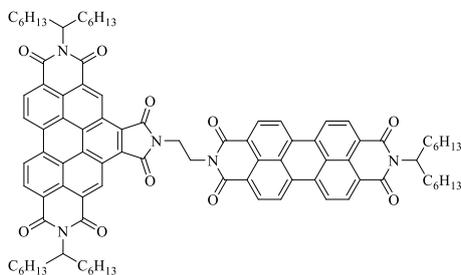


Abb. 5: Darstellung aminosubstituierter Perylenfarbstoffe nach *H. Langhals* und *S. Christian*.^[28]

ⁱⁱⁱ 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']-diisochinolin-1,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**5**) wird auch als *S13-Violettes-OBISIM* bezeichnet.

Eine breite Absorption über einen großen Teil des sichtbaren Bereichs lässt sich durch Verknüpfung einzelner Farbstoffmoleküle zu multichromophoren Systemen erreichen.



7

Abb. 6: Struktur des Breitbandfarbstoffs C25 **7**.

Der 2001 entwickelte Breitbandfarbstoff C25^{iv} **7** (Abb. 6) beispielsweise kombiniert die Absorptionseigenschaften der chromophoren Systeme der beiden Farbstoffe **3** und **4** und wird daher auch als Fluoreszenzstandard eingesetzt, u. a. zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Benzoperylen-Perylen-Bichromophoren.^[29]

1.4 Förster Resonanz Energie Transfer (FRET)

Die Theorie der strahlungsfreien Energieübertragung zwischen zwei chromophoren Einheiten wurde erstmals 1946 von *T. Förster* im Zusammenhang mit dessen Untersuchungen zum Mechanismus der Photosynthese beschrieben.^[30] Diese Theorie beschreibt die strahlungsfreie Energieübertragung zwischen einem hypsochrom absorbierenden Farbstoffmolekül (Donor) und einem zweiten, längerwellig absorbierenden Farbstoffmolekül (Akzeptor). Der Donor wird dabei zunächst durch elektromagnetische Strahlung in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Nach thermischer Relaxation unter Energieabgabe an die Umgebung wird der Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands erreicht, von wo aus über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Energieübertragung auf den bathochrom

^{iv} 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-octylonyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)] (**7**) wird auch als C25 bezeichnet.

absorbierenden Akzeptor stattfindet, welcher dadurch seinerseits elektronisch angeregt wird. Je nach Beschaffenheit des Akzeptors kann es nach thermischer Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustands dann zu einer Emission von Fluoreszenzlicht kommen. Die Effizienz E des Energieübertrags steht dabei in Konkurrenz zur strahlungslosen Deaktivierung der Donoreinheit und wird durch Gleichung (I) beschrieben:

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

Hierbei steht k_T für die Transferrate des Energietransfers und k_{nr} für die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Deaktivierung des Donors. Dementsprechend muss für eine hohe Effizienz k_T im Vergleich wesentlich größer werden als k_{nr} . Die Transferrate k_T hängt dabei nach *T. Förster* von mehreren Parametern ab und wird durch Gleichung (II) beschrieben:

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

Neben der Fluoreszenzlebenszeit τ_D des Donors spielt auch dessen Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_D eine Rolle. Der Abstand zwischen den beiden Chromophoren geht in Form des Parameters R in die Gleichung ein, k_T ist damit indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstands zwischen den Mittelpunkten der beiden dipolaren Übergangsmomente. Über diesen Zusammenhang kann für jedes Donor-Akzeptor-Paar der sogenannte *Förster*-Radius R_0 bestimmt werden, der als Abstand der Chromophore definiert ist, bei dem die Effizienz des strahlungsfreien Energietransfers nur noch 50% beträgt. Dies wird beispielweise in der Biotechnologie analytisch genutzt, um den Abstand zwischen Proteinpaaren, welche zuvor mit fluoreszierenden Farbstoffen markiert wurden, im Bereich von 1-10 nm exakt bestimmen zu können.

Bei J handelt es sich um das Überlappungsintegral zwischen dem Fluoreszenzspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors, welches durch Gleichung (III) beschrieben wird:

$$J = \frac{\int d\lambda \cdot F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4}{\int d\lambda \cdot F_D(\lambda)} \quad (\text{III})$$

Hierbei entspricht $F_D(\lambda)$ der normierten Strahlungsintensität des Donors bei der Wellenlänge λ und $\varepsilon_A(\lambda)$ dem Extinktionskoeffizienten des Akzeptors.

Weiterhin spielt auch die relative Orientierung der elektronischen Übergangsdipolmomente der beiden chromophoren Einheiten zueinander eine wichtige Rolle, welche als κ^2 in Gleichung (II) eingeht und anhand Abb. 7 veranschaulicht wird:

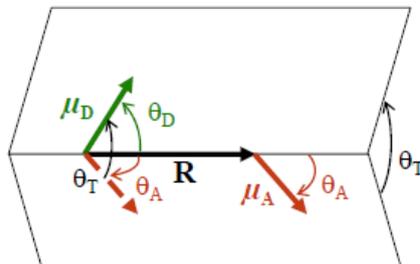


Abb. 7: Zuordnung von Winkeln für die Orientierung der Übergangsdipolmomente in einem bichromophoren System.^[31]

κ^2 lässt sich dementsprechend wie folgt definieren (Gleichung IV):

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

Der Winkel θ_T ist dabei definiert als Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten, θ_D und θ_A als Winkel zwischen dem jeweiligen Übergangsdipolmoment und dem Vektor zwischen Donor und Akzeptor. Es wird deutlich, dass eine optimale Energieübertragung für parallel zueinander liegende Übergangsdipolmomente zu erwarten ist, während κ^2 bei Orthogonalität derselben gleich null und ein Energieübertrag damit entsprechend Gleichung (II) verhindert werden sollte. Neuere Ergebnisse zeigen jedoch, dass auch in multichromophoren Systemen mit fest arretierter Orthogonalität der Dipolmomente zueinander FRET-Prozesse mit einer Effizienz von nahezu 100% möglich sind.^[32] Hierbei wird davon ausgegangen, dass wahrscheinlich vibratorische Effekte zu einem zeitlich-periodischen Verlust der Orthogonalität führen, wodurch $\kappa^2 \neq 0$ wird und damit ein FRET-Übertrag möglich wird. Für frei bewegliche Farbstoffmoleküle wird ein über alle Orientierungsmöglichkeiten gemittelter Wert von $\kappa^2 = 2/3$ abgenommen.

1.5 Problemstellung

Nachfolgend sind die primären präparativen und analytischen Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit aufgeführt:

1. Optimierung der Azulensynthese in Anlehnung an *Ziegler* und *Hafner*.

- ❖ Untersuchungen bezüglich der Skalierung der erzielten Ausbeute mit der Menge an eingesetztem Edukt.
- ❖ Entwicklung geeigneter Strategien zur Vereinfachung der Aufarbeitung.
- ❖ Untersuchung der Auswirkung bei Verwendung unterschiedlicher Amine als Hilfsbasen auf die erzielte Ausbeute. Entwicklung geeigneter Strategien zur Darstellung entsprechender schwer zugänglicher Amine.
- ❖ Entwicklung neuer Anwendungsmethoden von Azulen.

2. Optimierung der *Diels-Alder-Clar*-Reaktion an Perylenverbindungen.

- ❖ Untersuchung und Modifikation der Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Ausbeute.
- ❖ Anwendung der modifizierten Reaktionsbedingungen auf literaturbekannte Synthesen und Vergleich der erzielten Ausbeuten.
- ❖ Anwendung der modifizierten Reaktionsbedingungen zur Darstellung neuer und bislang schwer zugänglicher Verbindungen.

3. Darstellung und Charakterisierung neuer multichromophorer Systeme auf Basis von Azulen und Perylen

- ❖ Darstellung bi- und trichromophorer, Perylen-basierter Systeme mit mehreren unterschiedlichen chromophoren Untereinheiten und fester Orientierung dieser zueinander durch Verknüpfung entsprechend funktionalisierter Vorstufen. Untersuchung deren optischer Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich FRET-Aktivität.

- ❖ Darstellung neuer multichromophorer Farbstoffsysteme als molekulare Metamaterialbausteine und Untersuchung deren optischen Verhaltens.
- ❖ Darstellung Azulen-basierter bi- und trichromophorer Systeme mit unterschiedlichen chromophoren Untereinheiten und Untersuchung ihrer optischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich FRET-Aktivität.
- ❖ Umsetzung von modifizierten DPP- und Purpurverbindungen mit Azulen- und Perylen-basierten Vorstufen zur Darstellung neuer multichromophorer Systeme und Untersuchung deren optischer Eigenschaften.

4. Darstellung neuer Perylen- und Benzoperylen-basierter Farbstoffe durch Aminofunktionalisierung am aromatischen Kern

- ❖ Darstellung neuer Pyrrolidin-substituierter Benzoperylentrismide, Aufklärung des Substitutionsmusters sowie Untersuchung des optischen Verhaltens.
- ❖ Darstellung neuer Azetidin-substituierter Benzoperylentrismide und Perylenbisimide, Aufklärung des Substitutionsmusters sowie Untersuchung der optischen Eigenschaften.
- ❖ Reaktionskinetische Untersuchungen bezüglich der Synthese von Perylen- und Benzoperylen-basierten, Azetidin-substituierten Farbstoffen, insbesondere hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

II. Theoretischer Teil

2.1 Synthese von Vorstufen

2.1.1 Synthese von Azulen

In der Literatur sind zahlreiche Synthesen von Azulen bekannt, von denen die wohl bekannteste und bislang effizienteste die *Ziegler-Hafner-Synthese* darstellt.^[14] Frühere Synthesen erfolgten allesamt über hydrierte Azulene, welche in deren Verlauf dehydriert werden mussten.^[33] Dies erforderte jedoch harsche Reaktionsbedingungen, unter denen sich die eingesetzten Vorstufen entweder zum großen Teil der Reaktion entzogen oder die dabei entstandenen Azulenderivate zu Naphthalinen isomerisiert wurden, weswegen die Ausbeuten dieser Umsetzungen stets gering ausfielen. Das Reaktionsschema der 1957 erstmals publizierte *Ziegler-Hafner-Synthese* ist in Abb. 8 dargestellt:

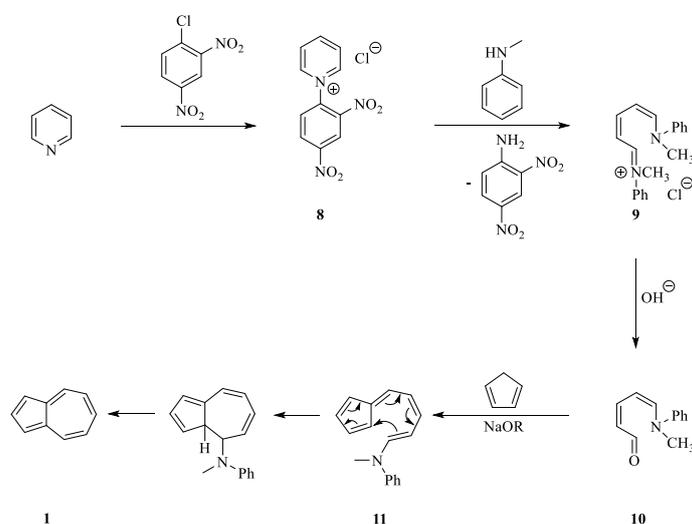


Abb. 8: Ziegler-Hafner-Synthese von Azulen über *N*-Methylanilin.^[14]

Hierfür geht man von Cyclopentadien als Teilstruktur von Azulen aus, an das über eine Fulvenstruktur ein siebengliedriger Ring ankondensiert wird. Dazu wird 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Pyridin über nucleophile aromatische Substitution zum quaternären Salz **8** umgesetzt. Nach *W. König* kann an Stelle von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol auch Bromcyan

eingesetzt werden.^[34] Durch Zugabe von *N*-Methylanilin wird der Pyridinring zur Schiff'schen Base **9** (*Königsches Salz*) geöffnet. Die Ringöffnung ist ein Beispiel für die *Zincke*-Reaktion:

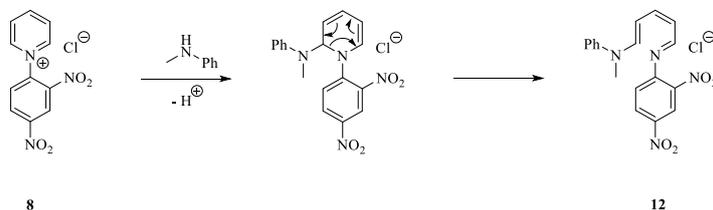


Abb. 9: Öffnung des Pyridinrings in **8** durch Angriff von *N*-Methylanilin.

Das Intermediat **12** reagiert mit einem weiteren Äquivalent *N*-Methylanilin unter Abspaltung von 2,4-Dinitroanilin zu **9**. Dieses wird unter alkalischen Bedingungen zum Aldehyd **10** hydrolysiert, welcher von *T. Zincke* und *W. Würker* erstmals dargestellt wurde und aus diesem Grund auch unter dem Namen *Zincke*-Aldehyd bekannt ist.^[35] Die anschließende Knoevenagel-Kondensation mit Cyclopentadien ergibt das Fulven **11**, das beim Erhitzen in Azulen (**1**) übergeht. Bei dieser Umwandlung geht man von einem 10π -elektrocyclischen Ringschluss mit anschließender β -Eliminierung des Amins aus.^[36] Alternativ lässt sich das Fulven **11** auch direkt aus der Schiff'schen Base **9** durch Kondensation mit Cyclopentadien unter Abspaltung des Amins gewinnen. Ein weiterer Vorteil der *Ziegler-Hafner*-Synthese neben den vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen ist hierbei, dass sich so auch auf einfache Weise substituierte Azulenderivate darstellen lassen, wenn entsprechend substituierte Pyridin- bzw. Cyclopentadienderivate eingesetzt werden. *Hafner* gelang es, die Synthese weiter zu optimieren, sodass sämtliche Syntheseschritte in *einem* Reaktionsgefäß durchgeführt werden können, wodurch nicht nur die zeitaufwändige Aufarbeitung der Intermediate entfällt, sondern auch Probleme bei der Umsetzung des reinen Fulvens **11** zu Azulen im letzten Reaktionsschritt vermieden werden. Werden nämlich größere Mengen des reinen Fulvens **11** umgesetzt, so wurde beobachtet, dass sich ein großer Teil dessen durch Verharzung der Reaktion entzieht, was das Verpressen des Fulvens mit Benzidin zu Tabletten und Einführen dieser in eine laufende Wasserdampfdestillation zur Erzielung höherer Ausbeuten notwendig machte.^[14] Die optimierte Synthese ist in Abb. 10 dargestellt:

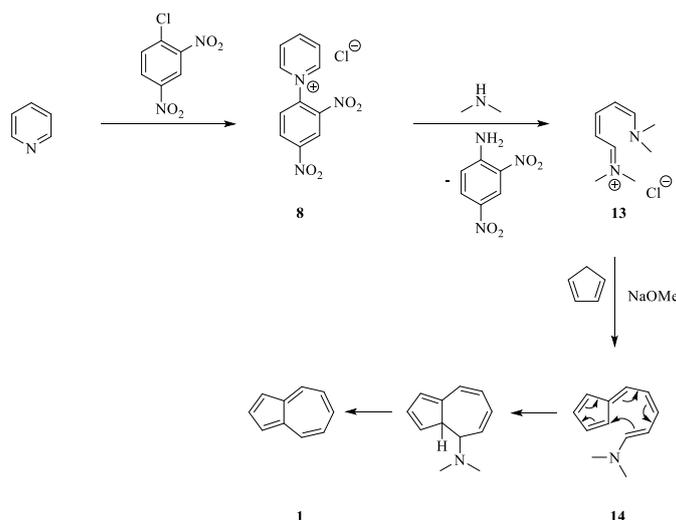


Abb. 10: Ziegler-Hafner-Synthese von Azulen über Dimethylamin.^[37]

Bei dieser Variante wird Dimethylamin an Stelle von *N*-Methylanilin zur Öffnung des Pyridinrings verwendet. Die daraus resultierende Schiffsche Base **13** wird mit Cyclopentadien in Gegenwart von Natriummethanolat zum Fulven **14** umgesetzt, welches anschließend über Cyclisierung mit anschließender β -Eliminierung in Azulen (**1**) umgewandelt wird. Auf diese Weise können Ausbeuten von bis zu 79% erzielt werden.^[37] Es wird allerdings berichtet, dass die Ausbeute stark mit der Größe des Ansatzes skaliert. So werden 79% lediglich bei Einsatz von 0.8 mol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 960 mL Pyridin erreicht. Bei kleineren Ansätzen mit dem gleichen Verhältnis der Reaktanden zueinander geht die Ausbeute stark zurück (0.5 mol: 43%, 0.1 mol: 39%), was auf Verluste bei der Aufarbeitung des Ansatzes zurückgeführt wird.^[37]

Mittlerweile wurden noch weitere alternative Darstellungsmethoden für Azulen und verwandte Derivate publiziert, die nicht der *Ziegler-Hafner*-Methode folgen. So wurde für die ¹³C-Isotopenmarkierung bestimmter Stellen im Fünfring des Azulensystems beispielsweise eine Syntheseroute ausgehend von Dihydrozimtsäure entwickelt, welche allerdings den Einsatz des explosiven sowie cancerogenen Diazomethans bedingt.^[38] Weiterhin lassen sich Azulene durch Cycloaddition von Aminopentafulvenen mit aktivierten 1,3-Dienen oder Alkinen^[39,40,41,42] sowie durch Anellierung eines Fünfrings an einen Siebenring ausgehend von Troponoiden oder Heptafulvenen^[43,44,45,46] darstellen. Über eine neuere Synthese lassen sich Azulene ausgehend von Cycloheptatrienen herstellen, wobei allerdings auch hier

Diazomethan benötigt wird.^[47] Aufbauend auf der *Ziegler-Hafner*-Route wird außerdem von einer Synthese ausgehend von Butylpyridinium- bzw. Butylpicoliniumsalzen berichtet, bei der der Pyridin- bzw. Picolinring direkt durch das Cyclopentadienyl-Anion geöffnet wird.^[48,49] Im Vergleich zu diesen neueren Methoden zeichnet sich die *Ziegler-Hafner*-Synthese durch die leichte Zugänglichkeit der eingesetzten Edukte, ihrer Vielseitigkeit und nicht zuletzt durch ihre vergleichsweise hohen Ausbeuten aus. Zahlreiche Erwähnungen in Lehrbüchern und Standardwerken unterstreichen die Bedeutung dieser Darstellungsmethode.^[9,36b,50,51,52]

Vor kurzem wurden vom Autor der vorliegenden Arbeit Versuche durchgeführt, das bei der Synthese verwendete, bei Standardbedingungen gasförmige Dimethylamin durch andere, leichter handhabbare Amine zu ersetzen und gleichzeitig möglichst hohe Ausbeuten zu erzielen.^[53] Hierfür sind Syntheseveruche nach der *Ziegler-Hafner*-Methode durchgeführt und Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin an Stelle von Dimethylamin als ringöffnendes Amin eingesetzt worden. Es konnte gezeigt werden, dass Pyrrolidin einen gleichwertigen Ersatz für Dimethylamin darstellt und die Ausbeute durch Verlängerung der Reaktionszeit sogar noch gesteigert werden kann. Wurden hingegen Piperidin oder Morpholin verwendet, so brach die Ausbeute stark ein. Bei Einsatz von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin konnte überhaupt keine Bildung von Azulen festgestellt werden, was auf die sterische Hinderung desamins bei der Ringöffnung zurückgeführt wird, da bei Zugabe desamins nicht die charakteristische Rotfärbung des Ansatzes beobachtet werden konnte, welche bei erfolgreicher Ringöffnung aufgrund der Bildung des entsprechenden Cyaninderivats auftritt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Versuche mit weiteren Aminen unternommen und auf ihren Einfluss auf die Ausbeute an Azulen (**1**) hin untersucht werden. Weitere Ansätze zur Optimierung der *Ziegler-Hafner*-Synthese umfassten die Untersuchung der in der Literatur angegebenen Skalierung der Ausbeute mit der Ansatzgröße sowie eine generelle Vereinfachung der Isolierung des hergestellten Azulens, welche durch die bislang notwendige Extraktion des Rohprodukts bei der Aufarbeitung insbesondere bei größeren Ansätzen mühsam und zeitaufwendig erscheint.

2.1.1.1 Untersuchung des Einflusses der Menge der eingesetzten Edukte in der Ziegler-Hafner-Synthese auf die erzielte Ausbeute

Bei den weiter oben genannten Versuchen zur Substitution von Dimethylamin durch leichter handhabbare Amine wurden stets eine Menge von 0.1 mol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol sowie ein Überschuss von 120 mL Pyridin als Edukte eingesetzt.^[53] Hinsichtlich den Angaben in der Literatur wird bei Verwendung von Pyrrolidin eine vergleichbare Ausbeute erzielt, welche sich durch Verlängerung der Reaktionszeit sogar noch weiter steigern lässt.^[37,53] In der Literatur wird allerdings von einer Skalierung der Ausbeute mit der Ansatzgröße berichtet, die bei kleineren Ansätzen durch überproportionalen Produktverlust bei der Aufarbeitung auftreten soll.^[37] In diesem Zusammenhang sollte nun eine Azulensynthese nach der in Abb. 10 dargestellten Route unter Verwendung von Pyrrolidin als ringöffnendes Amin und 0.8 mol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol sowie 960 mL Pyridin durchgeführt und die Ausbeute mit der des oben genannten, kleineren Ansatzes verglichen werden.

Die Durchführung entspricht den Angaben in der Literatur bei Einsatz von Pyrrolidin, es konnte trotz der größeren umgesetzten Mengen kein besonderer Einfluss beobachtet werden.^[53] Als Reaktionszeit wurde für die Umsetzung des Fulvens im finalen Syntheseschritt eine Dauer von 14 Tagen gewählt. Der Übersichtlichkeit halber ist die hier durchgeführte, modifizierte Version der Ziegler-Hafner-Synthese in Abb. 11 dargestellt.

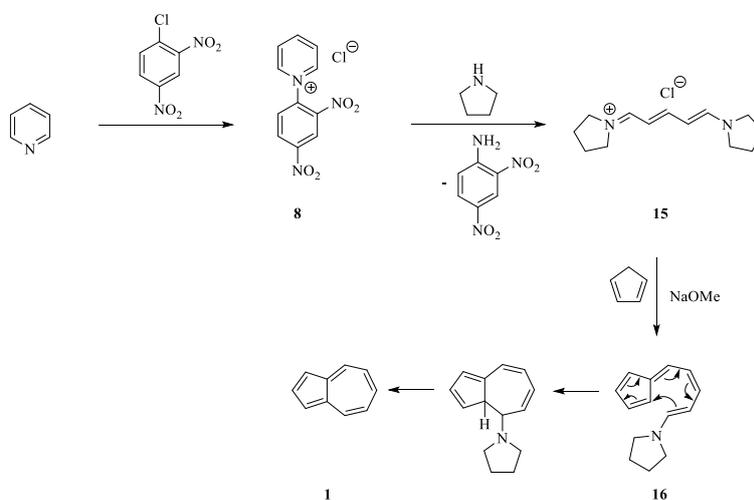


Abb. 11: Modifizierte Ziegler-Hafner-Synthese von Azulen unter Einsatz von Pyrrolidin.^[53]

Nach erfolgter Umsetzung des Fulvens im letzten Syntheseschritt wurden die im Ansatzkolben verbliebenen Flüssigkeiten destillativ entfernt. Der schwarze Rückstand wurde mittels eines Soxhletextraktors solange mit Isohexan extrahiert, bis der Rücklauf aus der Extraktionshülse farblos erschien. Dieser Schritt erwies sich wie vermutet als äußerst zeitaufwendig und mühsam, da bei der hier angefallenen Menge an Rohprodukt nicht nur mehrere Male über einen längeren Zeitraum extrahiert werden musste, sondern bei der Extraktion ebenfalls große Mengen an Nebenprodukten mit extrahiert wurden, wodurch auch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung mit Isohexan über basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II mehrmals wiederholt werden musste.

Nach erfolgter Aufreinigung und Entfernung des Laufmittels im Grobvakuum konnte Azulen (**1**) in Form schwarz-blauer Blättchen in einer Ausbeute von 40.9% (41.9 g, 327 mmol) erhalten werden. Das Produkt wurde über die blaue Farbe, den R_f -Wert sowie den Schmelzpunkt charakterisiert, die sich mit den in der Literatur angegebenen Werten decken. Vergleicht man die hier erzielte Ausbeute bei Einsatz von 0.8 mol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 960 mL Pyridin mit der, die für den kleineren Ansatz bei Einsatz von 0.1 mol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 120 mL Pyridin gefunden wurde, so lässt sich kaum eine Abweichung feststellen (0.8 mol: 41.9 g, 327 mmol, 40.9%; 0.1 mol: 5.36 g, 41.8 mmol, 41.8%).^[53] Es kann also geschlossen werden, dass eine Skalierung der Ausbeute mit der Ansatzgröße, wie von *Hafner* angegeben,^[37] sich zumindest für die modifizierte *Ziegler-Hafner*-Synthese unter Verwendung von Pyrrolidin als ringöffnendes Amin an Stelle von Dimethylamin nicht bestätigen ließ.

2.1.1.2 Vereinfachung der Aufarbeitung insbesondere größerer Ansätze in der *Ziegler-Hafner*-Synthese

Die Aufarbeitung, vor allem die Extraktion und die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung, erweisen sich insbesondere bei der Synthese größerer Mengen von Azulen entsprechend der *Ziegler-Hafner*-Methode als problematisch, da die Extraktion in Soxhletextraktoren üblicher Größen viel Zeit in Anspruch nimmt und zudem neben Azulen ebenfalls große Mengen an Nebenprodukten und Eduktresten mit extrahiert werden, weshalb

auch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung mehrmals wiederholt werden muss und dadurch zeitaufwendig ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Verfahren entwickelt, das die Wasserdampflichkeit von Azulen ausnutzt, um den Extraktionsschritt zu vermeiden. Hierzu wird nach vollendeter Reaktion und Abdestillieren des Lösungsmittels ein Phasenteiler verwendet. Eine solche Apparatur ist schematisch in Abb. 12 dargestellt:

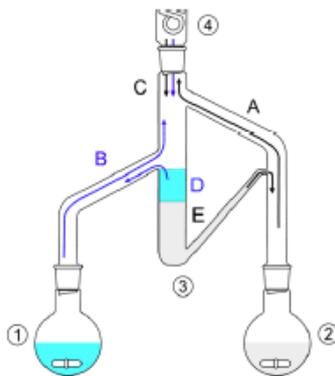


Abb. 12: Schematische Darstellung eines Phasenteilers.^[54] **1:** Kolben mit Isohexan, **2:** Kolben mit einem Gemisch aus dem Azulen-haltigen Rohprodukt und Wasser, **3:** Phasenteiler, **4:** Rückflusskühler, **A:** Aufsteigender Wasserdampf und Azulen, **B:** Aufsteigender Dampf des Isohexans, **C:** Kondensat (Wasser, Azulen, Isohexan), **D:** Isohexanphase mit gelöstem Azulen, **E:** Wasserüberlauf.^v

Als organisches Lösungsmittel wird hierbei Isohexan mit einer geringeren Dichte als Wasser verwendet. Entsprechend wird auf der rechten Seite der Ansatzkolben mit dem im Kolben verbliebenen schwarzen Feststoff angebracht und bis zum Schliff mit Wasser gefüllt. Auf der linken Seite wird ein zur Hälfte mit Isohexan gefüllter Kolben montiert. Das Reservoir in der Mitte wird jeweils zur Hälfte mit Wasser und Isohexan gefüllt und anschließend ein Rückflusskühler aufgesetzt. Nun werden sowohl das Wasser im rechten Kolben als auch das Isohexan im linken Kolben zum Rückfluss erhitzt, sodass das Azulen aus dem Rückstand im Ansatzkolben über eine Wasserdampfdestillation als Kondensat in das Reservoir in der Mitte des Phasenteilers überführt wird, wo es sich bevorzugt im Isohexan löst, das als Überlauf zurück in den linken Kolben fließt. Durch das Ineinandergreifen dieser beiden Kreisläufe wird das im Rohprodukt enthaltene Azulen nach und nach aus dem rechten in den linken Kolben überführt, ohne dass aufwendig Extraktionshülsen mit dem Rohprodukt gefüllt und laufend

^v Die Beschreibung der Apparatur wurde im Vergleich zur zitierten Quelle im Kontext des hier durchgeführten Experiments angepasst.

gewechselt werden müssen. Es zeigt sich zudem, dass wesentlich weniger Nebenprodukte mitgeschleppt werden, was die weitere Aufreinigung stark vereinfacht. Der konkrete Aufbau ist in Abb. 13 verdeutlicht.

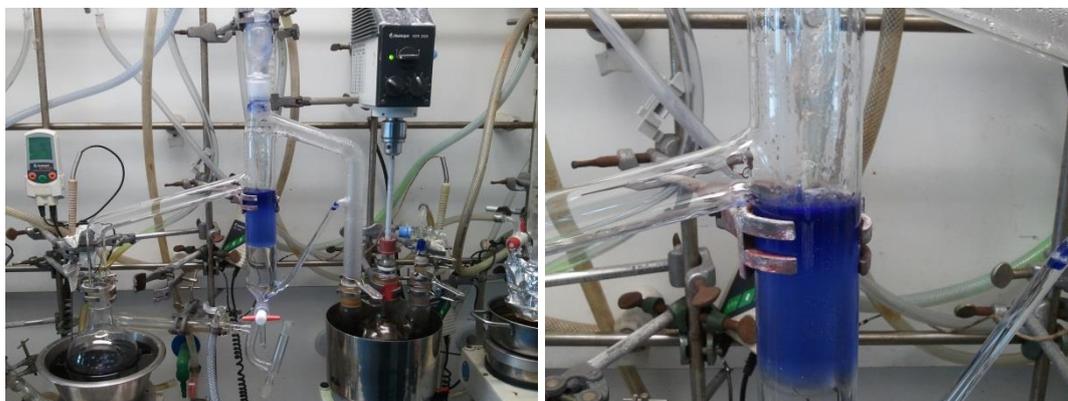


Abb. 13: Isolierung von Azulen aus dem Rohprodukt mit Hilfe eines Phasenteilers.

Der Extrakt im Sammelkolben wird anschließend, nachdem er mehrmals zur Abtrennung möglicherweise mitgeschleppter Pyridinreste mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und anschließend getrocknet wurde, wie in der herkömmlichen *Ziegler-Hafner*-Synthese mit Isohexan über basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II nach Brockmann^[55] chromatographiert. An dieser Stelle wurden bei der Synthese nach der Literaturvorschrift üblicherweise größere Mengen an Nebenprodukten und Eduktresten als Rückstände auf der Säule gefunden, die aufgrund ihrer Menge auch die Produktfraktion verunreinigten und eine mehrfache säulenchromatographische Aufreinigung notwendig machten. Hier jedoch konnten lediglich geringe Mengen solcher Verunreinigungen festgestellt werden, wie Abb. 14 zeigt, weshalb für ein reines Produkt lediglich einmal chromatographiert werden musste. Insgesamt konnte auf diese Weise bei einer Reaktionsdauer von 6 Tagen bei der Umsetzung des Fulvens im finalen Syntheseschritt eine Ausbeute von 35.9% erzielt werden. Über die bisherige Methode mit Extraktion des



Abb. 14: Säulenchromatographische Aufreinigung von Azulen.

Rohprodukts mittels Soxhletextraktor unter Einsatz von Pyrrolidin und 6 Tagen Reaktionsdauer wurde Azulen in einer Ausbeute von 36.1% erhalten.^[53] Die Ausbeuten sind also nahezu identisch und es geht bei dieser neuen Methode kein Produkt verloren. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde auch hier über die charakteristische blaue Farbe, den R_f -Wert sowie den Schmelzpunkt als reines Azulen identifiziert.

2.1.1.3 Weitere Umsetzungen gemäß der Ziegler-Hafner-Synthese unter Verwendung unterschiedlicher Amine

Erfahrungsgemäß stellen die Ringöffnung des Pyridinrings im quaternären Salz durch das jeweilige eingesetzte Amin sowie der Ringschluss des Fulvens mit anschließender β -Eliminierung im finalen Syntheseschritt die Schlüsselstellen bei der Azulensynthese nach Ziegler und Hafner dar. Die bisherigen Versuche zur Substitution des bei der Ziegler-Hafner-Synthese eingesetzten Dimethylamins mittels Piperidin, Pyrrolidin, Morpholin sowie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin zeigen zum einen, dass der Stickstoff im eingesetzten Amin für eine erfolgreiche und quantitative Ringöffnung sterisch möglichst zugänglich sein sollte. Eine solche lässt sich hierbei leicht durch ein Aufklaren des Ansatzes sowie eine intensive Rotfärbung in Folge der Entstehung des jeweiligen Cyaninderivats ermitteln. Zum anderen wurde bereits hinsichtlich der bisherigen Versuche die Vermutung aufgestellt, dass ein niedriger Siedepunkt des verwendetenamins beim Ringschluss und bzw. oder der anschließenden β -Eliminierung im finalen Syntheseschritt eine Rolle spielen könnte, da die ermittelten und in der Literatur angegebenen Ausbeuten, die über diese Syntheseroute erzielt wurden, überraschend mit dem Siedepunkt des jeweils eingesetztenamins korrelieren:^[53]

Amin					
Ausbeute	39-79% (4d, je nach Ansatzgr.)	36/42% (6d/14d)	17/20% (6d/14d)	3% (6d)	keine Umsetzung
Siedepunkt	7 °C	87-88 °C	106 °C	129 °C	196 °C

Abb. 15: Zur Ringöffnung eingesetzte Amine mit zugehörigen Siedepunkten und erzielter Ausbeute.^[37,53,56]

Interessant für weitere Versuche zur Erhöhung der Ausbeute erschienen daher Amine ohne sterische Abschirmung des Stickstoffs mit niedrigem Siedepunkt. In diesem Zusammenhang wurden weitere Versuche mit Diethylamin und Azetidin durchgeführt. Weiterhin wurde Diisopropylamin zur Klärung des Einflusses sterisch anspruchsvoller Reste als Hindernis für eine erfolgreiche Ringöffnung eingesetzt.

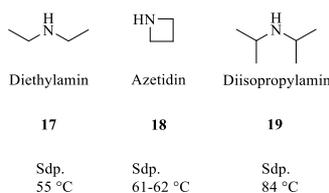


Abb. 16: Verwendete Amine mit den zugehörigen Siedepunkten.^[56]

Wie bei den bisher untersuchten Aminen wurde auch hier von 0.1 mol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol sowie 120 mL Pyridin als Edukte ausgegangen, außer bei Verwendung von Azetidin (**18**). Wegen des hohen Preises bzw. der aufwendigen Synthese dieses Amins wurden hier lediglich 0.05 mol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und die entsprechende Menge Pyridin eingesetzt. Versuche zur Darstellung von Azetidin über eine alternative Syntheseroute werden in Abschnitt 2.1.2 behandelt.

Bei der Verwendung von Diisopropylamin (**19**) als ringöffnendes Amin kann beim Zutropfen einer Lösung von Diisopropylamin in Pyridin zum quaternären Salz **8** entsprechend der Literaturvorschrift eine leichte rötliche Verfärbung an der Eintropfstelle beobachtet werden, später färbt sich der Ansatz nach vollendeter Zugabe jedoch schwarz-braun. Auch nach Zugabe von frisch destilliertem Cyclopentadien unter basischen Bedingungen im nächsten Reaktionsschritt kann weder eine Aufklärung noch eine Rotfärbung des Ansatzes beobachtet werden, was bei erfolgreicher Ringöffnung aufgrund des entstehenden Cyaninderivats der Fall sein müsste. Nach der Destillation im nächsten Schritt wurde der Ansatz noch 5 Tage bei 130 °C refluxiert und die Reaktion mittels DC verfolgt, doch ließ sich hier auch nach 5 Tagen kein Produkt im Sammelkolben nachweisen und der Ansatz wurde verworfen. Damit bestätigt sich, dass lediglich Amine mit räumlich gut zugänglichem Stickstoffatom für die *Ziegler-Hafner*-Synthese geeignet sind.

Als nächstes sollte Azetidin (**18**) auf seine Eignung im Rahmen der *Ziegler-Hafner*-Synthese untersucht werden. Im Gegensatz zu Diisopropylamin (**19**) reagiert das cyclische Amin rasch mit dem quaternären Salz **8**, was sich durch die bereits genannte Aufklärung und Rotfärbung des Ansatzes bemerkbar macht. Weiterhin lassen sich bei den weiteren Syntheseschritten keine Auffälligkeiten im Vergleich zu den bislang durchgeführten Synthesen beobachten. Die Reaktionszeit im finalen Syntheseschritt betrug 6 Tage bei einer Temperatur von 130 °C, die Isolierung des Rohprodukts erfolgte wie unter 2.1.1.2 beschrieben mittels Einsatz eines Phasenteilers mit anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung über basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II nach Brockmann.^[55] Wie beschrieben wurde im Zusammenhang mit dem vergleichsweise niedrigen Siedepunkt eine hohe Ausbeute erwartet, überraschenderweise konnte jedoch lediglich eine Ausbeute von 10.0% erzielt werden. Möglicherweise kommt es im Verlauf der Reaktion aufgrund der bei Azetidin im Vergleich zu Pyrrolidin erhöhten Ringspannung und der damit einhergehenden höheren Reaktivität zu Nebenreaktionen mit während der Reaktion auftretenden Intermediaten. In der Literatur wurde zudem von Indizien berichtet, die darauf hindeuten, dass Azetidin als freie Base bei erhöhten Temperaturen zur Oligomerisierung neigt.^[57] Dies würde weitere Nebenreaktionen ermöglichen, die unter Umständen die Umsetzung des Fulvens im finalen Syntheseschritt zu Azulen erschweren und somit für eine niedrige Ausbeute verantwortlich sind. Da allerdings bei den hier durchgeführten Umsetzungen alle Syntheseschritte in einem Reaktionsgefäß und ohne weitere Aufreinigung zwischen den einzelnen Schritten stattfanden, kann hierzu keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die Charakterisierung des Produkts erfolgte auch hier über die blaue Farbe des Produkts, den R_f -Wert sowie den Schmelzpunkt, der mit dem Literaturwert übereinstimmt.

In einem weiteren Versuch wurde Diethylamin (**17**) als Amin zur Ringöffnung eingesetzt. Dieses Amin sollte im Vergleich zu Azetidin (**18**) stabiler bezüglich möglicher Nebenreaktionen sein und besitzt zudem keine sterisch anspruchsvollen Reste, welche einen Angriff desamins an den Pyridinring des quaternären Salzes **8** erschweren könnten. Tatsächlich reagiert Diethylamin (**17**) rasch mit **8**, was sich auch hier durch eine intensive Rotfärbung sowie ein in Lösung gehen des Feststoffs bemerkbar macht. Weiterhin lassen sich auch hier keine Besonderheiten gegenüber den Umsetzungen mit den übrigen Aminen beobachten. *Hafner* berichtet, dass bei der Verwendung von Diethylamin (**17**) ein Siedeverzug („delay in boiling“) auftreten kann,^[37] dies ließ sich bei dem hier durchgeführten

Versuch jedoch nicht bestätigen. Der Ansatz wurde bei der Umsetzung des Fulvens ebenfalls 6 Tage bei 130 °C refluxiert, die Aufreinigung erfolgte über einen Phasenteiler mit anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung. Das Produkt wurde in Form schwarz-blauer Blättchen isoliert und hier ebenfalls über die blaue Farbe, den R_f -Wert und den Schmelzpunkt charakterisiert. Die Ausbeute betrug in diesem Fall 12.6% und fiel damit weitaus geringer aus als bei der Verwendung von Pyrrolidin oder Piperidin.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass sich der Verdacht auf einen Zusammenhang zwischen niedrigem Siedepunkt und hoher Ausbeute nicht erhärten ließ. Während bei Verwendung von Azetidin (**18**) noch mögliche Nebenreaktionen verantwortlich gemacht werden können, so lässt sich schwerlich ein Grund finden, warum bei einem solchen Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Ausbeute der Einsatz eines relativ einfachen, niedrig siedendenamins wie Diethylamin (**17**) nicht zu einer hohen Ausbeute führen sollte. Es könnte auch ein Einfluss der im Verhältnis zu Dimethylamin längeren Substituenten auf den 10π -elektrocyclischen Ringschluss als disrotatorischen Prozess, wie er von *Woodward* und *Hoffmann* für die *Ziegler-Hafner*-Synthese vermutet wurde,^[36a] im letzten Syntheseschritt vorliegen. Für die Substitution von Dimethylamin durch ein leichter handhabbares Amin in der *Ziegler-Hafner*-Synthese unter gleichzeitiger Erzielung hoher Ausbeuten eignet sich von den bislang untersuchten Aminen daher Pyrrolidin am besten.

2.1.1.4 Anwendungen von reinem Azulen

Azulen weist eine für einen aromatischen Kohlenwasserstoff überraschend hohe Löslichkeit in unterschiedlichsten Medien auf, was sich möglicherweise auf sein vergleichsweise hohes Dipolmoment zurückführen lässt. Handversuche zur Anfärbung unterschiedlich polarer Lösungsmittel zeigten, dass sich Azulen nicht nur wie erwartet in unpolaren aliphatischen oder aromatischen Verbindungen löst, sondern auch in stark polaren wie



Abb. 17: Mit Azulen angefärbtes Perfluorodecalin.

Methanol oder sogar reversibel in erhitztem Wasser. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden weitere Handversuche zur Anfärbung perfluorierter Lösungsmittel unternommen, da ein besonderes Interesse zur Anfärbung dieser hochgradig inerten Chemikalien besteht, z. B. für die Anwendung in der Augenchirurgie.^[58] Wie sich zeigte, ist Azulen sogar in der Lage, diese Verbindungen anzufärben; weiterhin lässt sich auch bei Silikonölen eine Färbung infolge der Behandlung mit Azulen beobachten. Im Folgenden sollten daher UV/Vis-Spektren ausgewählter Perfluorverbindungen sowie von Silikonöl aufgenommen werden, welche mit Azulen bis zur Sättigung angefärbt wurden. Über die Extinktion sollten anschließend mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes und bekanntem Extinktionskoeffizient von Azulen, der nur in sehr geringem Maße vom gewählten Lösungsmittel abhängt, die Sättigungskonzentrationen dieser Lösungen bestimmt werden. Da das hierfür eingesetzte Azulen aus naheliegenden Gründen möglichst rein sein sollte, wurde das entsprechend der zuvor diskutierten Art und Weise über Einsatz eines Phasenteilers mit anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung synthetisierte Azulen über Sublimation an einem Kühlfinger einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen. Mit Hilfe dieses hochreinen



Abb. 18: Über Sublimation aufgereinigtes Azulen mit Apparatur (oben) und Großaufnahme (unten).

Azulens wurde mit dem jeweiligen Lösungsmittel eine gesättigte Lösung hergestellt und überschüssiges Azulen anschließend mittels Filtration über einen Blaubandfilter (Sartorius Stedim Quantitative Papers FT-3-104-055, blue dot, grade 391) abgetrennt. Tab. 1 zeigt die verwendeten Lösungsmittel und die errechnete Sättigungskonzentration, die dazugehörigen normierten UV/Vis-Spektren sind in Abb. 19 dargestellt. Vergleichsweise hohe Sättigungskonzentrationen ließen sich in Silikonöl und Hexafluorbenzol erzielen. Die UV/Vis-Spektren bestätigen, dass tatsächlich eine Lösung und nicht einfach nur fein verteilte, aber makroskopische Partikel in dem jeweiligen Medium vorliegt. Azulen eignet sich daher also zum Anfärben dieser Substanzen.

Tab. 1: Übersicht über die mit Azulen (1) angefärbten Lösungsmittel und die ermittelte Sättigungskonzentration (Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\text{Azulen}, 340.6 \text{ nm}} = 4446 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon_{\text{Azulen}, 578.4 \text{ nm}} = 323 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Lösungsmittel	Sättigungskonzentration [mol · L ⁻¹]
Silikonöl (Baysilon Grüssing 250 °C; Wacker-Silikonöl AK 100, $n = 70$, M_n 5000)	0.11
Perfluorhexan (RN 355-42-0)	0.0027
Perfluormethylcyclohexan (RN 355-02-2)	0.0034
Perfluordecalin (RN 306-94-5)	0.0036
Perfluor-2-methyl-2-penten (RN 1584-03-8)	0.0057
Perfluortributylamin (RN 311-89-7)	0.0026
Hexafluorbenzol (RN 392-56-3)	0.65
Poly-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropylenoxid (RN 69991-67-9; HT110, Sdp. 110 °C, M_n 580)	0.0031

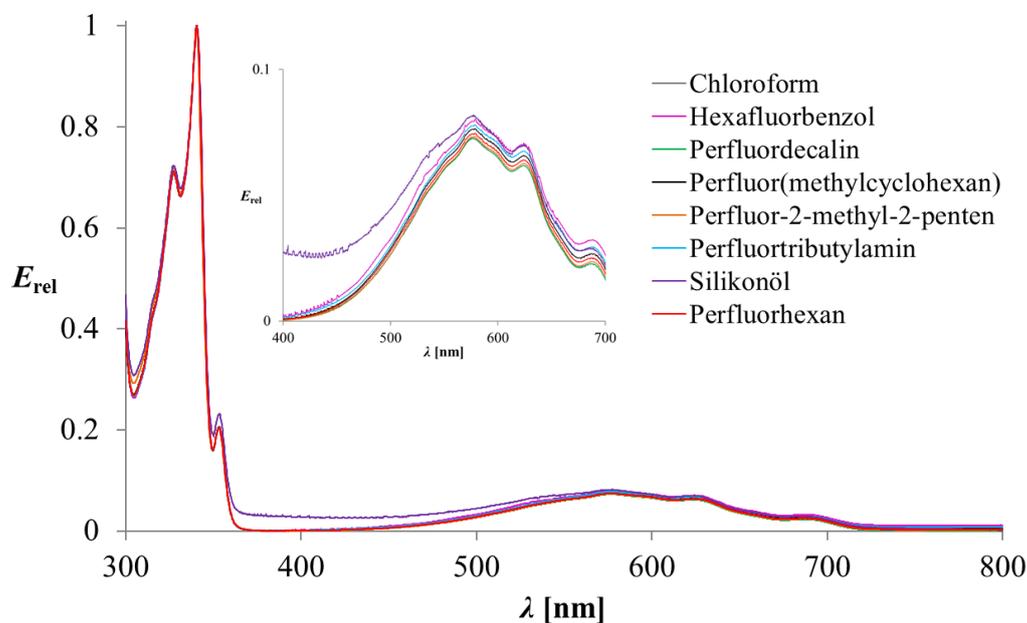


Abb. 19: UV/Vis-Spektren der mit Azulen (1) angefärbten Lösungsmittel. Einschub: Vergrößerte Darstellung der langwelligen Absorptionsbande mit einem Maximum bei 578 nm.

Die niedrige Toxizität von Azulen sowie seine entzündungshemmende Wirkung machen es weiterhin interessant für medizinische oder kosmetische Anwendungen.^[59] Aufgrund dieser Eigenschaften wird Azulen schon länger in der Kosmetik in Form von Salben oder Cremes auf den Markt gebracht.^[60] Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung micellenbasierter Wirkstofflösungen als potentielle Basis für die Applikation. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher unter Zuhilfenahme nichttoxischer Detergentien solche Lösungen hergestellt und die Größe der Micellen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Neben Azulen wurde außerdem das sich wegen seiner starken Absorption im UV-Bereich potentiell als Sonnenschutzmittel eignende, in Abb. 20 dargestellte Naphthalinbisimid **20** auf eine praktische Verwendung hin getestet.

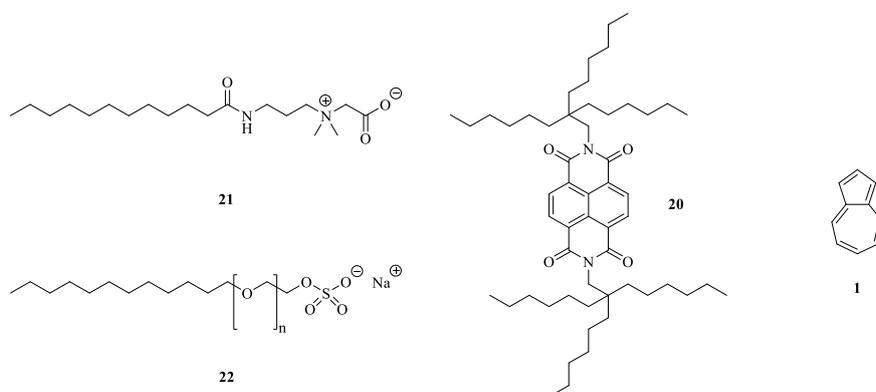


Abb. 20: Cocoamidopropylbetain (**21**), Natriumdodecylpoly(oxyethylen)sulfat (**22**, $n = 3$: SLE3S), Naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäureimid **20**, Azulen (**1**).

Bislang kommen in kommerziell erhältlichen Sonnenschutzmitteln oftmals Titandioxid- oder Zinkoxid-Nanopartikel aufgrund des starken Brechungsindex bzw. der Absorption im UV-Bereich zum Einsatz; neuere Studien zeigen allerdings, dass solche Partikel ein Gesundheitsrisiko darstellen können, da beispielsweise Titandioxid reaktive Sauerstoffspezies erzeugen kann und ZnO-Nanopartikel DNA-Schäden hervorrufen sowie zytotoxisch wirken können.^[61] Sie benötigen daher eine weitere Behandlung wie z. B. eine spezielle Beschichtung, deren Langzeitbeständigkeit jedoch nicht gesichert ist. Als nichttoxische Detergentien wurden Cocoamidopropylbetain (CAPB) (**21**) und Natriumdodecylpoly(oxyethylen)sulfat (SLES) (**22**) verwendet, welche im Vergleich zu rein ionischen Detergentien wesentlich hautschonender wirken und daher jetzt schon in vielen Hautpflege Mitteln wie z. B. Shampoos als Schaumbildner eingesetzt werden (Abb. 20).

Die Herstellung der micellaren Lösungen gelang durch einfaches Rühren der jeweiligen Verbindung in einer wässrigen Lösung des entsprechenden Detergens (30% (21)/28% (22)) über eine Dauer von 10 min bei 50 °C. Diese wurde daraufhin mit vollentsalztem Wasser verdünnt und weitere 20 min bei 50 °C gerührt, anschließend zur Entfernung restlicher Mikropartikel durch einen Blaubandfilter (Sartorius Stedim Quantitative Papers FT-3-104-055, blue dot, grade 391) filtriert (Abb. 21). Die auf diese Weise erhaltenen Nanomicellen in wässriger Lösung wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie sowie DLS untersucht und blieben über ein Jahr stabil. Abb. 22 zeigt exemplarisch das UV/Vis-Spektrum von Azulen-CAPB-Nanomicellen im Vergleich zu dem einer Lösung von Azulen in Ethylacetat, letzteres wurde zur besseren Vergleichbarkeit auf 0.75 normiert.

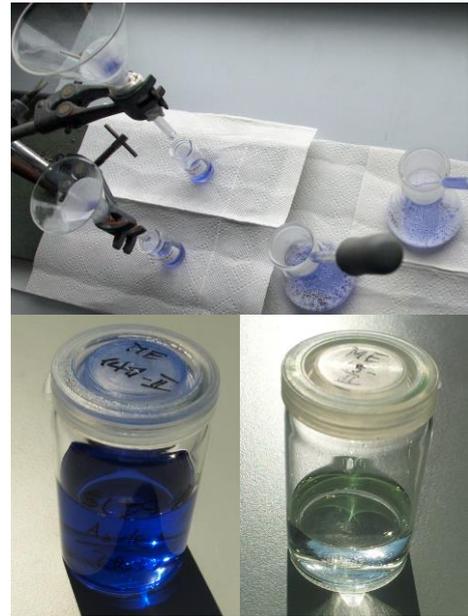


Abb. 21: Herstellung der micellaren Lösungen (oben), Azulen-Nanomicellen (links) bzw. Naphthalinbisimid-Nanomicellen (rechts) in wässriger Lösung.

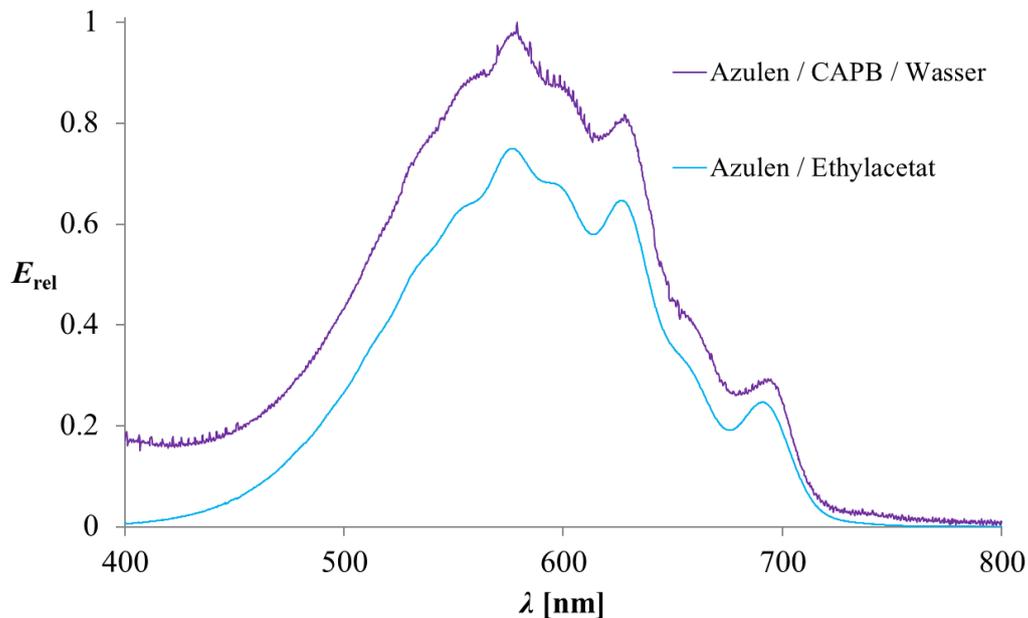


Abb. 22: UV/Vis-Spektrum von Azulen-CAPB-Nanomicellen in Wasser im Vergleich zum entsprechenden Spektrum einer Lösung von Azulen in Ethylacetat (normiert auf 0.75 zur besseren Vergleichbarkeit).

Im dargestellten Bereich zwischen 400 und 800 nm ist jeweils die langwellige Absorptionsbande zu sehen; die Ähnlichkeit der Spektren deutet darauf hin, dass die Azulenmoleküle sich im lipophilen Inneren der Nanomicellen aufhalten, da Azulen selbst unlöslich in Wasser ist. Das Gleiche gilt für das Spektrum der CAPB-Nanomicellen des Naphthalinbisimids **20** in Wasser (Abb. 23), auch hier ähneln sich die beiden Spektren sehr, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Moleküle von **20** im Inneren der Micellen befinden, da diese stark lipophile Verbindung ebenfalls unlöslich in Wasser ist. Der leicht schräge Verlauf der Absorption hin zu längeren Wellenlängen kann als Konsequenz aus schwacher Lichtstreuung der Micellen im kurzwelligen Bereich interpretiert werden.

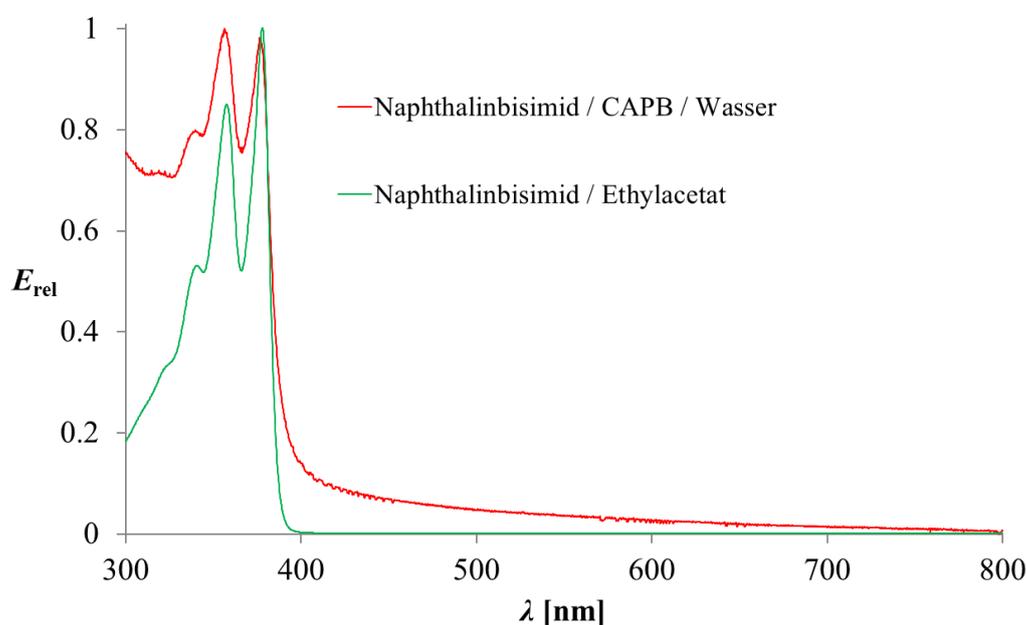
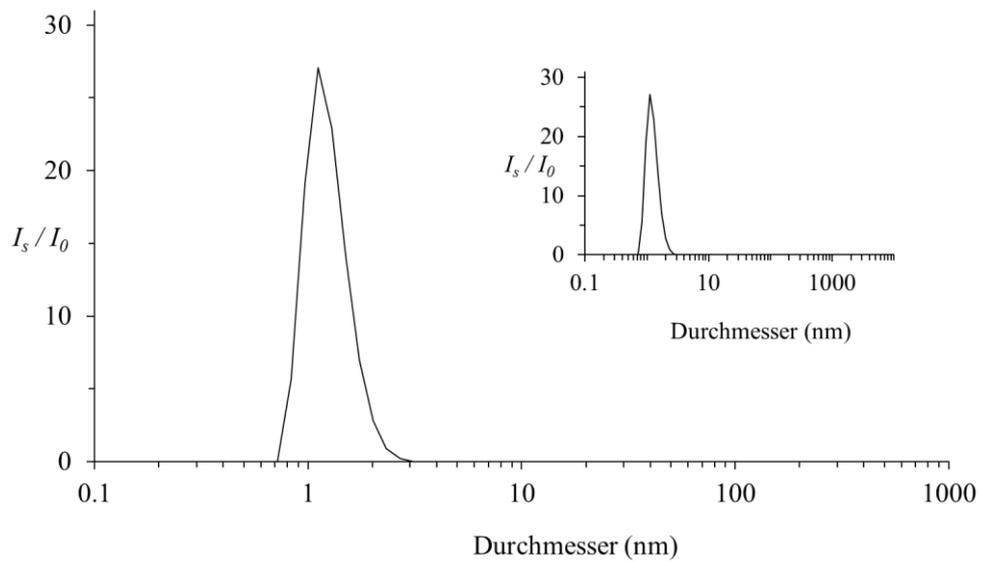
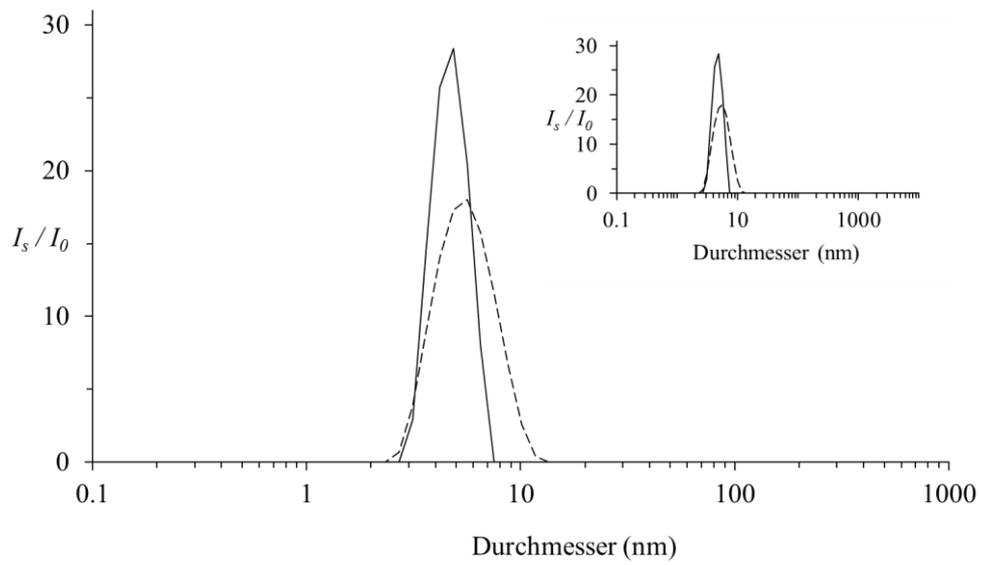
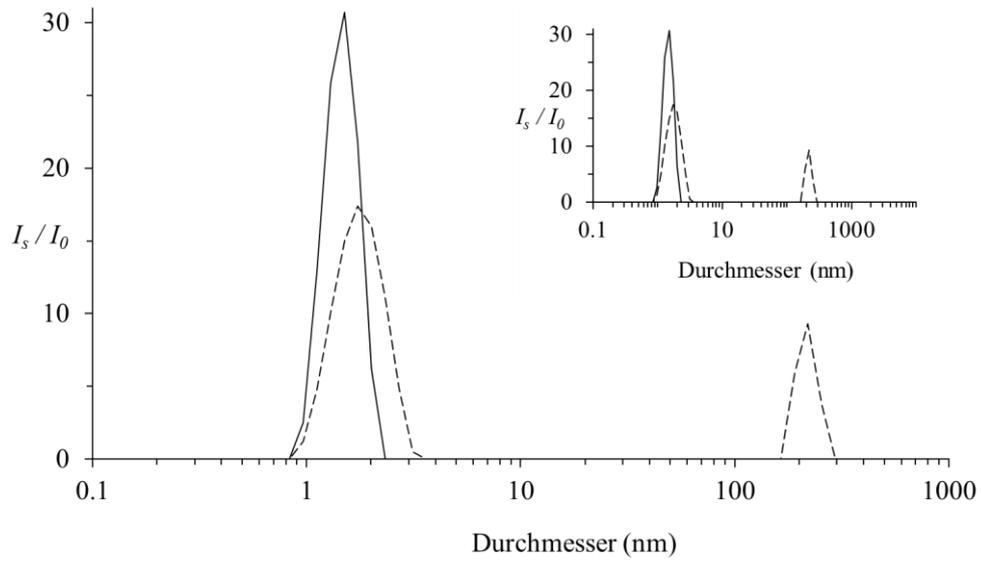


Abb. 23: UV/Vis-Spektren der Naphthalinbisimid-CAPB-Nanomicellen in Wasser im Vergleich zum entsprechenden Spektrum des Naphthalinbisimids in Ethylacetat.

Die DLS-Messungen der Azulen-Nanomicellen (Abb. 24) zeigen, dass tatsächlich nur sehr kleine Partikel in der wässrigen Lösung vorliegen. Unter Verwendung von CAPB **21** als Detergens wurde eine durchschnittliche Größe von lediglich 6 nm erzielt, die Micellen bei Einsatz von SLE3S **22** wiesen mit kaum mehr als 1 nm sogar noch kleinere Dimensionen auf. Der Vergleich mit der Lösung vor der Filtration zeigt, dass in diesem Fall in der Tat größere Partikel durch das feinporige Filterpapier zurückgehalten wurden; dies unterstreicht die einfache Reinigung der erhaltenen Nanopartikel durch den simplen Filtrationsprozess.



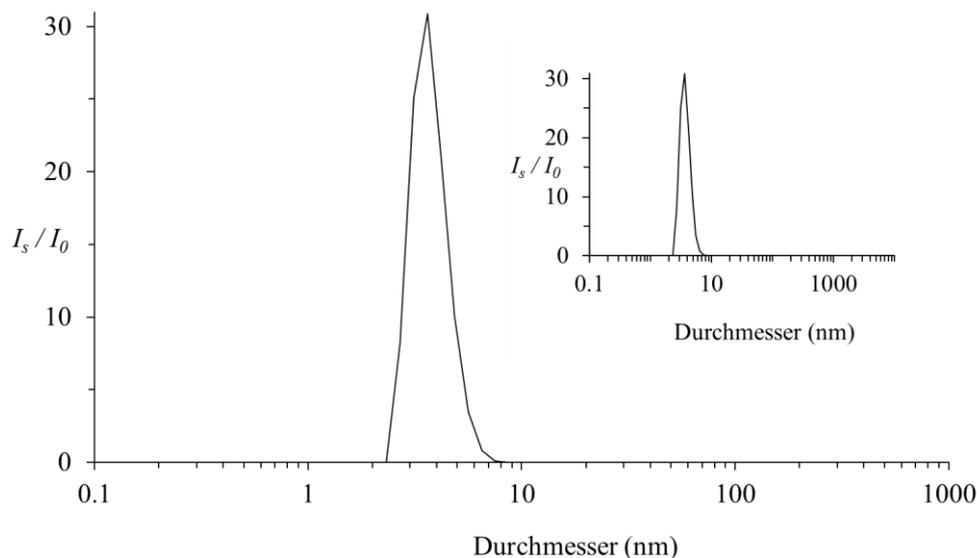


Abb. 24: Von oben nach unten: DLS-Messungen von Azulen-Nanomicellen in Wasser mit SLE3S als Detergens, DLS-Messungen von Azulen-Nanomicellen in Wasser mit CAPB als Detergens, DLS-Messungen von Naphthalinbisimid-Nanomicellen in Wasser mit SLE3S als Detergens, DLS-Messungen von Naphthalinbisimid-Nanomicellen in Wasser mit CAPB als Detergens. Dargestellt ist jeweils die Messung der filtrierten Lösung (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Messung der Lösung vor der Filtration (gestrichelte Linie). Einschub: Erweiterte Abszisse.

Dies lässt sich nun ebenso auf das Naphthalinbisimid **20** übertragen. Die entsprechenden Nanomicellen bei Verwendung von CAPB **21** als Detergens sind mit ca. 4 nm im Vergleich zu Azulen noch kleiner, unter Einsatz von SLE3S **22** wurde mit wenig mehr als 1 nm ein in etwa vergleichbarer Wert erhalten. DLS-Messungen wurden ebenfalls mit den jeweiligen Lösungen vor der Filtration durchgeführt, hierbei konnten jedoch keine Partikel im Detektionsbereich des DLS-Geräts (0,6 nm bis 6 μm) gefunden werden. Diese Lösungen erschienen relativ trüb und größere Partikel konnten mit bloßem Auge beobachtet werden.

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass sich Wirkstoffe wie Azulen (**1**) oder das hier verwendete Naphthalinbisimid **20** mit Hilfe unproblematischer Detergentien relativ einfach als Nanomicellen in wässrigem Medium darstellen lassen. Das Abtrennen größerer Partikel gelingt bereits mittels feinporigem Blauband-Filterpapier, das lediglich die gesuchten Nanomicellen hindurchlässt. Die auf diese Weise gewonnenen micellenbasierten Wirkstofflösungen könnten möglicherweise als Ausgangsprodukt für neue Applikationen als Sonnenschutz oder zur Hautpflege im kosmetischen Bereich dienen.^[62]

2.1.2 Synthese von Azetidin

Trotz seiner einfachen Struktur erweist sich die Darstellung von Azetidin (**18**) als verhältnismäßig kompliziert, was sich auch im Preis dieser Chemikalie niederschlägt. Neben der Bildung des labilen Vierrings erweist sich vor allem die Eigenheit dieser Verbindung, mit vielen herkömmlichen Lösungsmitteln mitzudestillieren, als Herausforderung. In der Literatur sind mehrere Syntheserouten bekannt, von denen die meisten allerdings mehr oder weniger mit geringen Ausbeuten, einer aufwendigen Reaktionsführung, Problemen bei der Synthese größerer Mengen, der Aufreinigung oder schwer zugänglichen Edukten behaftet sind.^[63] Es ist allerdings auch eine neuere Synthese bekannt, über die sich Azetidin in drei Syntheseschritten auch in größeren Mengen und hohen Ausbeuten darstellen lässt.^[57] Die Syntheseroute ist in Abb. 25 dargestellt:

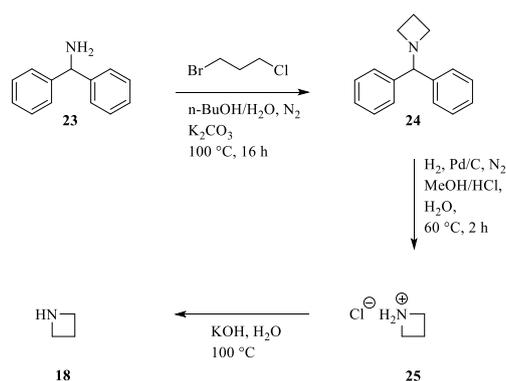


Abb. 25: Synthese von Azetidin über Hydrierung von Benzhydrylazetidin.^[57]

Zunächst wird Benzhydrylamin (**23**) mit 1-Brom-3-chlorpropan in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu Benzhydrylazetidin (**24**) umgesetzt. Hierbei kann das intermediäre Halopropylbenzhydrylamin vom neu gebildeten Halogenwasserstoff protoniert werden, was zu Nebenreaktionen führt, dies kann allerdings durch die Anwesenheit einer ausreichenden Menge an Wasser während der Reaktion unterdrückt werden. Die Abspaltung der Benzhydrylgruppe erfolgt anschließend mittels Hydrierung in methanolischer Salzsäure, wonach Azetidinhydrochlorid (**25**) erhalten wird. Dieses kann nun durch Auftropfen einer konzentrierten wässrigen Lösung auf eine ebenso konzentrierte, erhitzte Lösung von Kaliumhydroxid in Wasser in die freie Base **18** umgewandelt werden, welche anschließend

über eine Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen aufgefangen werden kann. Hierbei ist es von Vorteil, die Lösungen möglichst konzentriert einzusetzen, um den Anteil an mitgeschlepptem Wasser gering zu halten. Die direkte Umsetzung von Benzhydrylazetidin (**24**) zur freien Base **18** ist bei dieser Syntheseroute nicht sinnvoll, da zum einen Azetidin als freie Base sich nur sehr schwierig destillativ von Methanol oder anderen, üblicherweise bei Hydrierungen eingesetzten Lösungsmitteln trennen lässt. Zum anderen soll es hierbei zu Nebenprodukten kommen, was auf eine Tendenz zur Oligomerisierung von Azetidin als freier Base bei höheren Temperaturen zurückgeführt wird.^[57] Problematisch erscheint bei dieser Reaktion die Hydrierung unter Druck in salzsaurer Umgebung, was zur Korrosion der üblicherweise bei Hydrierungen verwendeten Metallautoklaven führen kann und daher eine spezielle Apparatur erfordert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Versuche zur Synthese über die in Abb. 25 dargestellte Route durchgeführt, wobei für die Entfernung der Benzhydrylgruppe eine alternative Methode gefunden werden sollte, bei der keine hohen Drücke und somit kein Autoklav benötigt wird. Zunächst wurde hierfür eine größere Menge Benzhydrylazetidin (**24**) nach der Literaturvorschrift hergestellt.^[57] Benzhydrylazetidin zersetzt sich allmählich an Luft, was sich durch eine gelbliche Färbung des zuvor farblosen Feststoffs bemerkbar macht und sollte daher unter Schutzgas aufbewahrt werden.

Eine literaturbekannte Methode zur Abspaltung der Benzhydrylgruppe stellt die katalytische Hydrierung unter Verwendung von Pearlman's Catalyst ($\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$) dar.^[64] Dies wird auch bei kommerziellen Anbietern als speziell geeignet für die Hydrogenolyse von Benzyl-Stickstoff-Bindungen genannt, auch in Fällen, wo andere Pd/C-Katalysatoren versagen,^[65] und ist bekannt dafür, auch unter atmosphärischem Druck ausreichend aktiv zu sein.^[66] Entsprechend sollte Benzhydrylazetidin (**24**) gemäß dem in Abb. 26 dargestellten Schema in Methanol in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ (20 wt. %) und Salzsäure durch Hydrierung zu Azetidinhydrochlorid (**25**) umgesetzt werden können.

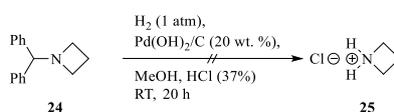


Abb. 26: Versuch zur Spaltung von Benzhydrylazetidin (**24**) durch katalytische Hydrierung mit Pearlman's Catalyst.

Nach Abfiltrieren des Katalysators und Aufarbeitung des Ansatzes wurde ein farbloser Feststoff erhalten, in dem jedoch lediglich das Edukt nachgewiesen werden konnte. Möglicherweise sind für eine erfolgreiche Umsetzung in diesem speziellen Fall höhere Drücke notwendig. Da dafür jedoch ebenfalls eine spezielle Apparatur notwendig ist und sich keine Hinweise auf eine zumindest teilweise erfolgreiche Abspaltung der Benzhydrylgruppe im Rohprodukt finden ließen, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

In einer neueren Arbeit wird eine elegante Methode zur Abspaltung von Benzylschutzgruppen von Aminen unter gleichzeitiger Hydrodechlorierung von geminalen Dichloroalkanen vorgestellt, wodurch das entschützte Amin durch den bei diesem Prozess *in situ* entstehenden Chlorwasserstoff direkt als das entsprechende Hydrochlorid isoliert werden kann.^[67] Diese Methode gelingt in der Literatur auch unter atmosphärischem Druck und sollte daher auf Benzhydrylazetidin (**24**) angewendet werden. Die Synthese ist in Abb. 27 dargestellt.

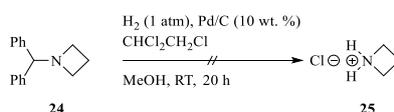


Abb. 27: Versuch zur Spaltung von Benzhydrylazetidin (**24**) durch katalytische Hydrierung unter gleichzeitiger Hydrodechlorierung eines geminalen Trichloroalkans.

Hier wurde nach Abfiltrieren des Katalysators und weiterer Aufarbeitung des Ansatzes ebenfalls ein farbloser Feststoff erhalten, der im Massenspektrum fast ausschließlich das Eduktsignal zeigte. Weiterhin konnten Signale sehr niedriger Intensität beobachtet werden, die zu Azetidinhydrochlorid sowie zu Diphenylmethan als Spaltprodukt passen, welche allerdings auch als Eduktfragmente infolge der massenspektrometrischen Analyse interpretiert werden können. Möglicherweise sind auch hier höhere Drücke für eine erfolgreiche Abspaltung der Benzhydryleinheit notwendig. In jedem Fall sollten sich bei einer quantitativen Umsetzung von Benzhydrylazetidin (**24**) keine Hinweise auf noch vorhandenes Edukt finden lassen, weshalb auch diese Methode nicht weiter verfolgt wurde.

Es lassen sich in der Literatur jedoch noch weitere Methoden zur Darstellung von Azetidinhydrochlorid (**25**) finden. So wird berichtet, dass sich die 4,4'-Dimethoxybenzhydrylschutzgruppe leicht durch saure Hydrolyse von einem Amin abspalten lässt.^[68,69] Dies wird in einer weiteren Publikation zur Darstellung von Azetidinhydrochlorid ausgehend von dem entsprechend 1-substituierten Azetidin-3-ol **26** eingesetzt, das durch Mesylierung mit anschließender Reduktion über Natriumborhydrid zu 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin **27** umgesetzt wird, welches sich durch einfaches Refluxieren in 6 M Salzsäure entschützen lässt.^[63d] Abb. 28 zeigt diese Syntheseroute.

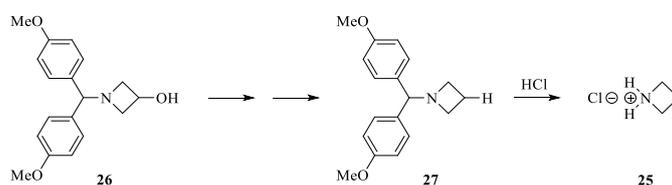


Abb. 28: Synthese von Azetidinhydrochlorid ausgehend von 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin-3-ol (**26**).^[63d]

Die Synthese von **26** erfordert jedoch mehrere Syntheseschritte und ist daher aufwendig.^[70]

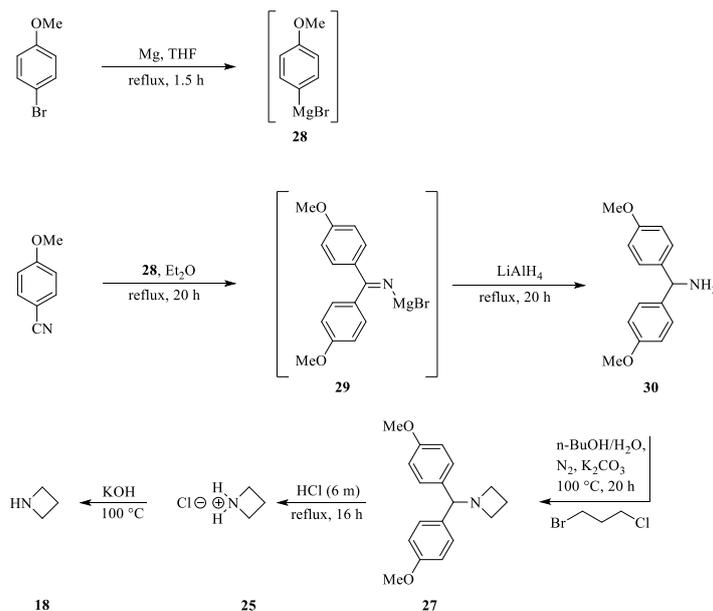


Abb. 29: Neue Syntheseroute für die Darstellung von Azetidin (**18**).

Nach einer weiteren Vorschrift lässt sich allerdings relativ einfach aus leicht zugänglichen Ausgangssubstanzen über Grignard-Reaktion mit anschließender *in situ*-Reduktion das Amin **30** herstellen.^[68] Dieses kann anschließend analog zur eingangs genannten Literaturvorschrift^[57] mit 1-Brom-3-chlorpropan zu **27** umgesetzt werden. Es ergibt sich somit also eine neue, bislang nicht literaturbekannte Syntheseroute, über die Azetidin (**18**) in vier Schritten aus einfachen Ausgangssubstanzen hergestellt werden kann (Abb. 29). Zunächst wird hierbei unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss aus 4-Bromanisol und Magnesium in THF ein Grignard-Reagenz hergestellt, zu dem anschließend eine Lösung aus 4-Methoxybenzotrifluorid in Diethylether getropft wird. Anschließend wird der Ansatz 20 h refluxiert, wobei das entsprechende Azomethinmagnesiumbromid **29** entsteht. Dieses kann nun *in situ* durch Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid und weiterem Erhitzen unter Rückfluss direkt zum Amin **30** reduziert werden. Die Aufarbeitung des abgekühlten Ansatzes erfolgt nach der Fieser & Fieser Methode.^[71] Nach Absaugen des Präzipitats und mehrmaligem Waschen mit Diethylether kann nach Entfernen des Lösungsmittels das Rohprodukt erhalten werden. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit EtOAc/Isohexan 1:1. Dabei wird dem Laufmittel noch 2% Triethylamin zur Neutralisierung des Kieselgels hinzugefügt, um Produktverluste zu vermeiden. Die Verwendung eines Gemisches aus THF und Diethylether ist bei dieser Synthese vorteilhaft, da das THF die Solvation des Reduktionsmittels und die anschließende wässrige Aufarbeitung erleichtert. Der Diethylether hingegen unterstützt die Solvation des finalen Produkts und sorgt dafür, dass der Ansatz bei der Aufarbeitung nicht zu sehr schäumt. Wird zudem zu wenig Diethylether verwendet, so kann es bei der Aufarbeitung zu einem Erstarren des Reaktionsgemisches kommen. Alternativ kann laut Literatur^[68,69] das Amin **30** auch aus 4,4'-Dimethoxybenzhydrol über Mesylierung mit anschließender Umsetzung mit flüssigem Ammoniak hergestellt werden, hierzu wurden allerdings keine Versuche durchgeführt, da die Grignard-Route präparativ weniger aufwendig erschien und **30** auf diesem Weg in einer Ausbeute von 92.6% erhalten werden konnte. Das Produkt wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie über den Schmelzpunkt und *R_f*-Wert eindeutig charakterisiert.

Das Amin **30** wird nun analog zur Synthese von Benzhydrylazetidin^[57] unter Schutzgas mit 1-Brom-3-chlorpropan zu 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (**27**) umgesetzt. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittelgemisches wird der noch heiße Rückstand mit

Methanol versetzt, wonach ein farbloser Feststoff ausfällt, der abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird. Hierbei ist darauf zu achten, beim Waschen möglichst wenig und möglichst kaltes Methanol zu verwenden, da sich das Produkt auch langsam in Methanol löst. Der abgesaugte Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet. Falls beim Waschvorgang zu viel Produkt verloren geht kann das Filtrat zusätzlich über Kieselgel mit Isohexan/EtOAc/Et₃N 10:1:0.02 aufgereinigt werden. Der auf diese Weise erhaltene farblose Feststoff ist wie auch Benzhydrylazetidin (**24**) an Luft zersetzlich und sollte daher ebenfalls unter Schutzgas aufbewahrt werden. Er kann weiter aus Methanol umkristallisiert werden, seine chemische Identität wurde zusätzlich durch die in Abb. 30 gezeigte Molekülstruktur im Kristall belegt.

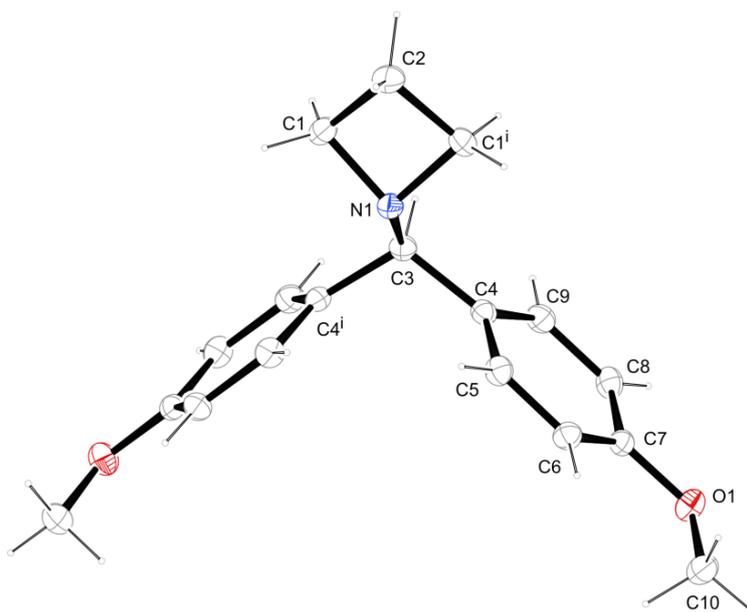


Abb. 30: Molekülstruktur im Kristall von 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (**27**).

27 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$. C3 bildet mit C4 und C4ⁱ mit einem Winkel von 109.22° einen nahezu perfekten Tetraederwinkel. Die Winkel zwischen den Atomen im Azetidylrest sind hingegen naturgemäß stark gestaucht. Die Winkel im System N1-C1-C2 sowie N1-C1ⁱ-C2 sind mit 89.05° identisch, wohingegen der Winkel, der von C1-N1-C1ⁱ aufgespannt wird mit 89.18° etwas größer ausfällt als derjenige zwischen C1-C2-C1ⁱ mit 85.90°. C1 und C1ⁱ sind dabei in der Bildebene in Abb. 30 gegenüber N1 und C2 etwas nach hinten versetzt, wodurch der Vierring leicht verzerrt wird. Die Bindungslängen von N1 zu C1 und C1ⁱ sind hierbei mit einem Wert von jeweils 1.486 Å wie erwartet leicht verkürzt gegenüber den Bindungslängen von C2 zu C1 und C1ⁱ mit einem

Wert von 1.532 Å. Die Bindungslängen- und Winkel der aromatischen Untereinheiten sind dabei ebenfalls nicht ganz identisch, wenngleich die Unterschiede hierbei wesentlich geringer ausfallen. So ist der Bindungswinkel zwischen C3-C4-C5 mit 121.46° leicht größer als derjenige zwischen C3-C4-C9 mit 120.36°. Ebenso lassen sich zwischen allen weiteren gegenüberliegenden Winkeln leichte Unterschiede finden, die aber in der Regel <1° betragen. Auch bei den Bindungslängen lassen sich leichte Unterschiede von <0.01 Å finden, die arylische Einheit ist also leicht verzerrt und nicht ganz symmetrisch. Die Bindungslängen bewegen sich dabei mit Werten zwischen 1.383 und 1.392 Å im für Aromaten typischen Bereich. Das Molekül besitzt in der Kristallstruktur eine Spiegelebene, welche entlang der Ebene verläuft, die von C3, N1 und C2 aufgespannt wird.

Die weitere Charakterisierung von **27** erfolgte über ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie über den Schmelzpunkt und den R_f-Wert, die Verbindung wurde in einer Ausbeute von 74.4% erhalten.

Die Abspaltung der Bis(4-methoxyphenyl)methyl-Einheit kann nun durch einfaches Erhitzen in 6 M Salzsäure unter Rückfluss erreicht werden. Die Aufarbeitung erfolgt durch Waschen des abgekühlten Ansatzes mit Diethylether und Chloroform, bis das rote Spaltprodukt nicht mehr in der organischen Phase beobachtet werden kann. Die wässrige Phase wird nun unter reduziertem Druck eingeeengt, bis eine konzentrierte Lösung erhalten wird. Das Produkt konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig als Azetidinhydrochlorid (**25**) charakterisiert werden. Im Spektrum kann dabei gegenüber 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (**27**) eine Aufspaltung des Signals der Protonen der α-CH₂-Gruppe von einem Triplet in zwei Triplets beobachtet werden, was einem Symmetrieverlust des Azetidiniumions gegenüber **27** zugeschrieben wird. Das auf diese Weise erhaltene Konzentrat von Azetidinhydrochlorid (**25**) in Wasser kann anschließend entsprechend der Literaturvorschrift weiter in die freie Base umgewandelt werden.^[57]

Zusammenfassend konnte also eine neue Syntheseroute für die Darstellung von Azetidin (**18**) in vier Stufen gefunden werden. Nachteil hierbei ist hauptsächlich der hohe Molekulargewichtsverlust durch die Abspaltung der Bis(4-methoxyphenyl)methyl-Einheit

sowie eine mögliche Verunreinigung durch Wasser bei der Gewinnung von Azetidin als freier Base, welche sich allerdings durch Optimierung der Reaktionsbedingungen minimieren lassen sollte. Ein großer Vorteil gegenüber der Darstellung ausgehend von Benzhydrylamin^[57] ist die Vermeidung spezieller Apparaturen, welche die Bedingungen bei der dafür notwendigen Hydrierung unter hohem Druck in Gegenwart von Chlorwasserstoff tolerieren, bei gleichzeitig guten Ausbeuten. Der in Abb. 25 gezeigte Reaktionsverlauf ausgehend von Benzhydrylamin ist möglicherweise industriell gesehen günstiger, für die Darstellung von Azetidin im Labormaßstab ist allerdings die hier geschilderte, neu gefundene Syntheseroute besser praktikabel.

2.1.3 Synthese von Perylen-basierten Vorstufen

2.1.3.1 Perylenverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten als Substrate für weitere Modifikationen

Eine häufig angewandte und etablierte Methode zur Steigerung der Löslichkeit von Perylenderivaten besteht in der Modifikation solcher Derivate mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, welche eine Aggregation der vollständig oder größtenteils planaren Verbindungen verhindern. Auf diese Weise konnten von *Langhals* ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**2**) erstmals leicht lösliche Derivate erhalten werden.^[21,22]

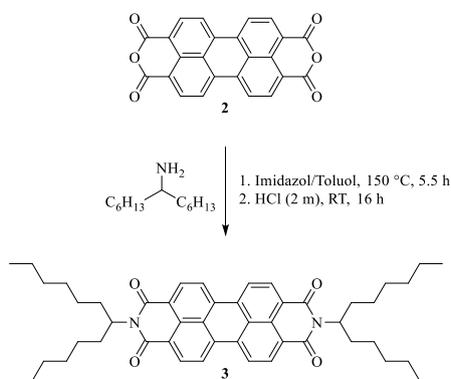


Abb. 31: Synthese von S13-Perylenebisimid **3** ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (**2**).^[22a]

Als solche Reste werden oftmals primäre verzweigte aromatische und aliphatische Amine verwendet, wobei sich eine Umsetzung von **2** mit 1-Hexylheptylamin oder mit 1-Nonyldecylamin als besonders geeignet erwiesen hat, um gut lösliche, symmetrisch substituierte Perylenderivate zu erhalten.^[72] Für das Amin ist ebenfalls eine einfache Syntheseroute bekannt, bei der zunächst über Grignard-Reaktion ausgehend von Hexylbromid und Hexylcyanid mit anschließender saurer Aufarbeitung das entsprechende Keton synthetisiert wird.^[73] Dieses kann anschließend mit Hydroxylamin zum Oxim umgesetzt werden, aus welchem schließlich durch Reduktion mit Red-Al[®] 1-Hexylheptylamin erhalten werden kann. Die Darstellung von 1-Nonyldecylamin verläuft ausgehend von Nonylbromid und Nonylcyanid analog. Entsprechend dieser gut untersuchten Synthesen wurde daher zunächst 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**3**) (*S13-Perylenbisimid*) hergestellt und in guten Ausbeuten erhalten. Die Verbindung konnte über ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie den Schmelzpunkt und den *R_f*-Wert eindeutig identifiziert werden. Erstmals konnten zudem durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **3** in Chloroform bei Raumtemperatur große Kristalle gezüchtet werden, welche **3** als Strukturelement enthalten. Die Perylenbisimide kristallisieren üblicherweise nur sehr schwer, da sie bei kürzeren Seitenketten stark zur Aggregation neigen, bei längeren Seitenketten dagegen die für eine Kristallisation notwendige gleichmäßige Ausrichtung der räumlich anspruchsvollen Moleküle erschwert ist. Umso überraschender ist, dass auf diese Weise nicht nur kleine Kristallite, sondern teilweise zentimetergroße, makroskopische Kristalle erhalten werden konnten. Diese sind Abb. 32 zusammen mit der dazugehörigen Molekülstruktur im Kristall abgebildet.

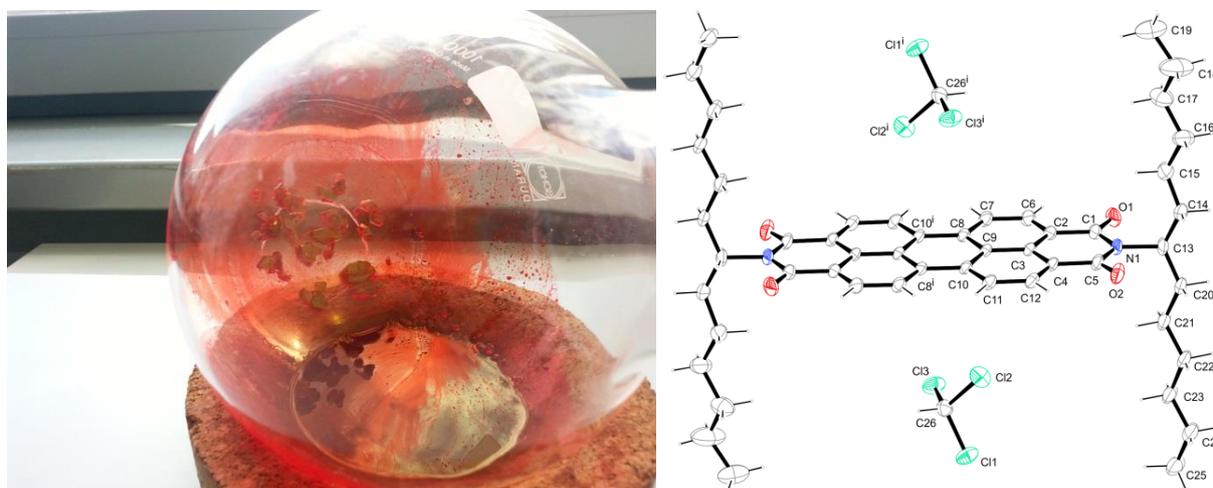


Abb. 32: Links: Kristalle mit **3** als Teilstruktur; Rechts: Dazugehörige Molekülstruktur im Kristall.

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Struktur besteht dabei nicht alleine aus *S13-Perylenbisimid*, zusätzlich besetzen einzelne CHCl_3 -Moleküle die Lücken der Anordnung, welche von den Molekülen des hier verwendeten Perylenbisimids gebildet wird. Aus diesem Grund sind die Kristalle auch lediglich in gesättigter Lösung für längere Zeit stabil. Lagert man sie in einer Atmosphäre von Chloroform, so lösen sie sich relativ rasch auf, und an Luft geht das in den Kristallen vorhandene Chloroform mit der Zeit verloren, wodurch die Kristalle zunächst ihren Glanz verlieren und anschließend stumpf und porös werden, was schließlich im Verlust der Struktur mündet. Die Seitenketten des Perylenbisimids stehen im Kristall nicht ganz orthogonal zur Molekülebene, sondern sind leicht schräg gegen diese geneigt, und zwar beide C_{13} -Einheiten spiegelbildlich zueinander. Die Moleküle sind hierbei im Kristallgitter teilweise fehlgeordnet.

Auf dieser Syntheseroute lassen sich jedoch lediglich disubstituierte, symmetrische Perylenbisimide darstellen. Eine Gewinnung monosubstituierter, unsymmetrischer Perylenderivate ist auf diesem Weg nicht möglich, da im Ansatz zu jeder Zeit nur geringe Mengen des monosubstituierten Produkts vorliegen. Dies liegt daran, dass das Monoaddukt aufgrund seiner besseren Löslichkeit gegenüber dem Edukt bevorzugt umgesetzt wird. Die auf diesem Weg erhaltenen disubstituierten Produkte lassen sich jedoch nach einer ebenfalls von *Langhals* publizierten Methode partiell verseifen.^[74] Hierfür wird das entsprechende Perylenbisimid in *tert*-Butanol aufgeschlämmt und mit Kaliumhydroxid umgesetzt.

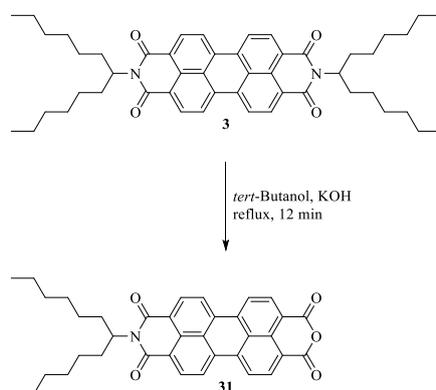


Abb. 33: Partielle Verseifung symmetrisch substituierter Perylenbisimide.^[74]

9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**31**) (*S13-MIMA*^{vi}) konnte auf diese Weise in einer Ausbeute von 73.9% erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte über ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie, Schmelzpunkt und *R_f*-Wert entsprechen den Literaturwerten. Auf gleiche Art und Weise lassen sich 2,9-Bis(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**32**) (*S19-Perylenbisimid*) und 9-(1-Nonyldecyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**33**) (*S19-MIMA*) darstellen, die in Ausbeuten von 76.8% respektive 47.0% erhalten wurden und analog zu *S13-Perylenbisimid* bzw. *S13-MIMA* charakterisiert wurden.

2.1.3.2 Synthese von Phenylimidazolo-substituierten Perylenderivaten durch laterale heterocyclische Ringerweiterung

Durch Substitution des aromatischen Kerns der unter 2.3.1 hergestellten Perylenderivate lassen sich deren Absorptionseigenschaften gezielt beeinflussen. Eine Möglichkeit stellt dabei die laterale heterocyclische Ringerweiterung dar. *S. Kinzel* und *A. Obermeier* fanden in diesem Zusammenhang einen Weg, durch Umsetzung von *S13-Perylenbisimid* mit Natriumamid in Benzonitril in einer Tschitschibabin-ähnlichen Reaktion zu neuen stabilen Perylenfarbstoffen zu gelangen, die im Vergleich zu den Eduktfarbstoffen langwellig verschobene Absorptionseigenschaften bei gleichzeitig hohen Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen.^[27] Hierbei können auch mehrfach substituierte Derivate erhalten werden, wobei eine wichtige Rolle die Qualität der eingesetzten Reagenzien spielt, insbesondere die Reinheit des verwendeten Natriumamids. So berichtet *S. Kinzel*, dass das doppelt substituierte Perylenbisimid **34** (*S13-Grünes-OBISIM*^{vii}) nur bei der Verwendung von hochreinem (99%) Natriumamid gebildet wird, wobei es in stärker konzentrierter Lösung als Hauptprodukt erhalten wird.^[75] Seiner Erfahrung nach sollte es zudem in Form kristalliner Plättchen eingesetzt werden, da es selbst bei kurzer Exposition an der Luft, z. B. beim Mörsern der Plättchen bereits derart verändert wird, dass das Monosubstitutionsprodukt **5** (*S13-Violettes-*

^{vi} 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**31**) wird auch als *S13-MIMA* bezeichnet.

^{vii} 8,15-Bis-(1-hexylheptyl)phenanthra-[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidazo[4,5-*h*:4'5'-*h'*]-diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (**34**) wird auch als *S13-Grünes-OBISIM* bezeichnet.

OBISIM) als Hauptprodukt bevorzugt wird. Abb. 34 zeigt die Umsetzung von **3** zu den beiden Hauptprodukten.

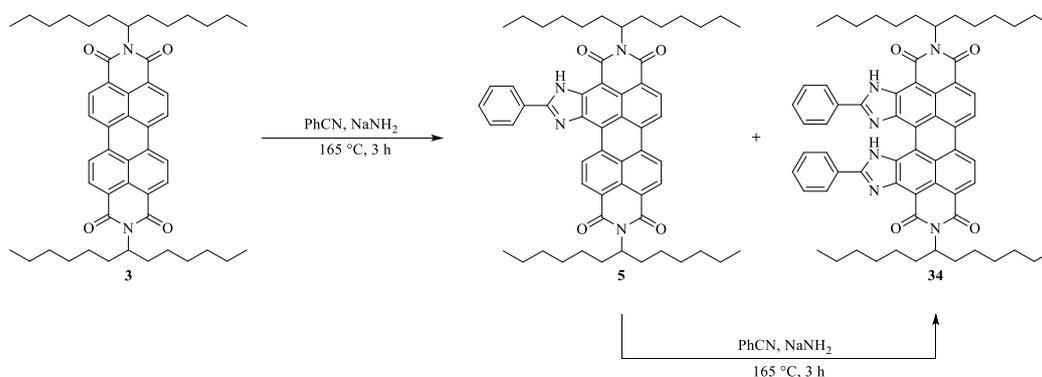


Abb. 34: Laterale heterocyclische Erweiterung von **3** zu den beiden substituierten Derivaten **5** und **34**.

Unter bestimmten Umständen kann es auch noch zur Bildung der beiden anderen denkbaren zweifach substituierten Isomeren sowie zur Bildung des dreifach substituierten Farbstoffs kommen. Da jedoch deren Verwendung für die vorliegende Arbeit nicht relevant ist und ihre Ausbeute stets gering ausfällt, wird an dieser Stelle darauf nicht näher eingegangen. Weiterhin kann **34** auch durch Umsetzung von **5** gewonnen werden. Dies ist insofern von Bedeutung, als **34** auch bei Verwendung von hochreinem Natriumamid nicht zuverlässig gebildet wird. So wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Synthesen entsprechend Abb. 34 mit identischen Chemikalien durchgeführt, die sich lediglich in der Ansatzgröße leicht unterschieden. Es wurden hierfür frisches Benzotrinitril sowie frisches Natriumamid (99%, gepulvert) verwendet. Bei der ersten Synthese konnte lediglich **5** in vergleichsweise hoher Ausbeute von 51.5% gewonnen werden, bei der zweiten durchgeführten Synthese war **34** das Hauptprodukt neben einer kleineren Menge an **5**. Die Notwendigkeit plättchenartigen Natriumamids konnte also insofern nicht bestätigt werden, da auch durch pulverförmiges Natriumamid mit hohem Reinheitsgrad das doppelt substituierte Derivat **34** in moderater Ausbeute von 27.6% neben *S13-Violettes-OBISIM* **5** in einer Ausbeute von 21.7% erhalten werden konnte. Die sehr unterschiedlichen Ergebnisse bei der Verwendung identischer Ausgangsmaterialien bei lediglich leicht unterschiedlicher Ansatzgröße und ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen lassen vermuten, dass möglicherweise noch weitere, bislang nicht bekannte Faktoren einen wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben.

Wie auch bei den unter 2.3.1 diskutierten Perylenbisimiden ist bei den *OBISIM*-Derivaten eine partielle Verseifung zu monosubstituierten Verbindungen möglich, über die anschließend unsymmetrisch substituierte Perylenbisimide dargestellt werden können. Im Vergleich zu der Herstellung von *S13-MIMA* **31** ist hierfür allerdings aufgrund der deutlich schlechteren Löslichkeit in *tert*-Butanol neben der jeweils zehnfachen Menge an Lösungsmittel und Kaliumhydroxid auch eine deutliche Verlängerung der Reaktionsdauer von 12 Minuten auf 5 Stunden notwendig.^[27,75] Im Falle der partiellen Verseifung des unsymmetrisch substituierten Farbstoffs **5** wird als Produkt ein Gemisch aus den Regioisomeren **35a** und **35b** erhalten (Abb. 35).

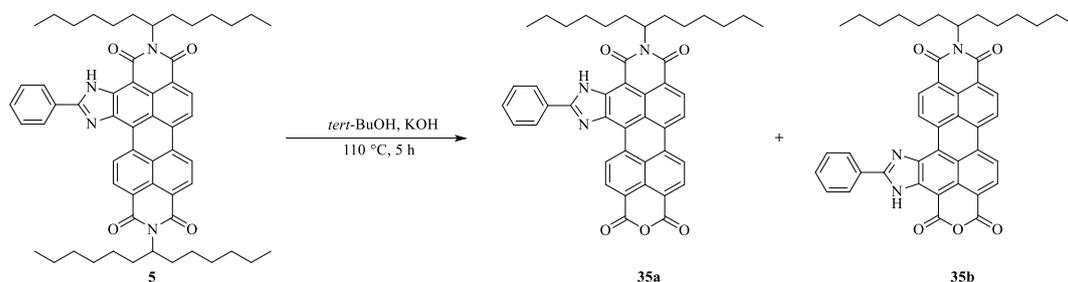


Abb. 35: Partielle Verseifung von *S13-Violettes-OBISIM* **5** zu den Regioisomeren **35a** und **35b**.

Das Isomer **35a** (*S13-OBISIM-MIMA-a*) wird dabei gegenüber **35b** (*S13-OBISIM-MIMA-b*) leicht bevorzugt gebildet und stellt somit das Hauptprodukt dar. Die bei der partiellen Verseifung erhaltenen *MIMA*-Derivate (Mono-Imid-Mono-Anhydrid) zeichnen sich bei der säulenchromatographischen Aufreinigung durch eine starke Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial aus, wobei es keine Rolle spielt, ob Kieselgel oder Aluminiumoxid verwendet wird. Dies führt dazu, dass Verbindungen dieser Art auf der Säule stark tailen. Bei der Aufreinigung von *S13-MIMA* **31** kann dies vernachlässigt werden, da sich die Abtrennung des Farbstoffs von Nebenprodukten und Eduktresten aufgrund stark unterschiedlicher R_f -Werte relativ einfach gestaltet. Hier jedoch besitzen die beiden Regioisomere sehr ähnliche R_f -Werte, wodurch eine Trennung der beiden erschwert wird. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Isomere **35a** und **35b** ließen sich die besten Ergebnisse mit einem Laufmittelgemisch aus Toluol, Aceton und Eisessig (12:1:0.12) und Kieselgel als stationärer Phase, wie bereits von A. Walter verwendet, erzielen.^[76] **35a** wird hierbei als erste Produktbande eluiert, gefolgt von einer großen Mischfraktion beider Isomere; anschließend

wird **35b** erhalten. **35a** konnte in einer Ausbeute von 37.9% erhalten werden, **35b** in einer Ausbeute von 24.3%. Durch langsames Abdampfen einer reinen, konzentrierten Lösung von **35a** in Toluol/Aceton/Eisessig (12:1:0.12) gelang es erstmals, diese Verbindung zu kristallisieren. Die auf diese Weise erhaltenen Kristalle sowie die dazugehörige Struktur sind in Abb. 36 gezeigt.

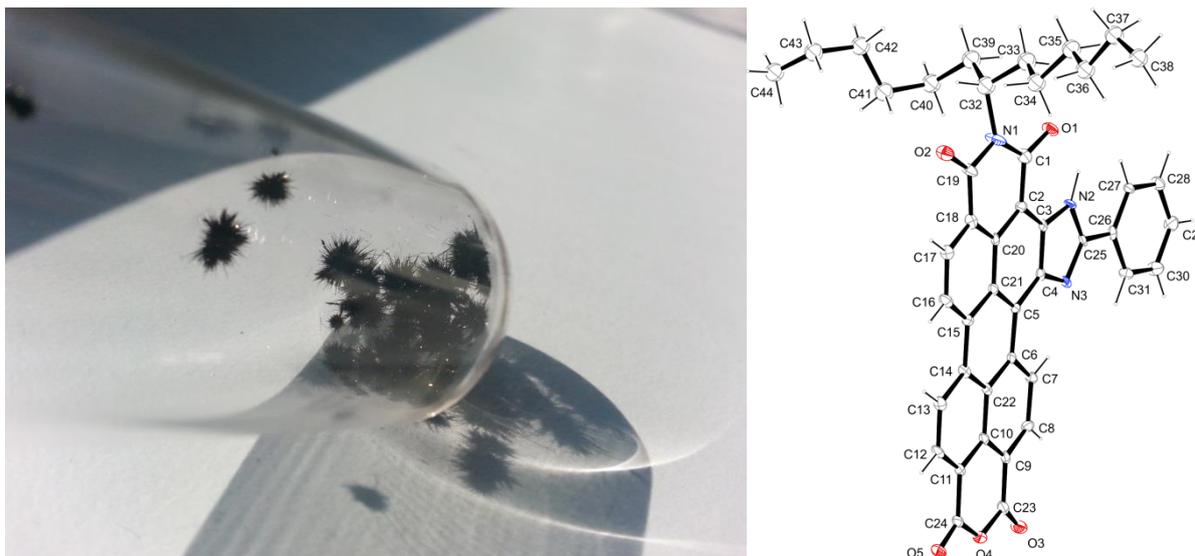


Abb. 36: Links: Kristalle von **35a**; Rechts: Dazugehörige Molekülstruktur im Kristall.

Der Farbstoff **35a** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Der aromatische Kern ist bei dieser Struktur nicht ganz planar, sondern entlang der horizontalen Achse durch N1 und O4 leicht verdrillt, sodass der untere Teil des Moleküls auf Seiten der Phenylimidazoleinheit im Vergleich zu dieser leicht hinter der Bildebene liegt. Die Seitenketten sind im Kristall fehlgeordnet. Bei dieser Struktur wird im Gegensatz zu *S13-Perylenbisimid 3* kein Lösungsmittel zusätzlich eingebaut, weshalb die hier erhaltenen Kristalle dauerhaft an Luft stabil bleiben. Die Kristallstruktur belegt das Vorhandensein der Phenylimidazoleinheit und damit die Beschaffenheit dieser sogenannten *OBISIM*-Farbstoffe, welche zuvor von *S. Kinzel* nur mittels aufwendiger Substitutionsreaktionen aus den entsprechenden NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet werden konnte.^[75] Sie ermöglicht zudem erstmals eine eindeutige Zuordnung der Position der Phenylimidazoleinheit in den beiden Regioisomeren **35a** und **35b**. *S. Kinzel* hatte die Strukturen zuvor aus 2D-NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet. Er beobachtete, dass im HMBC-Spektrum eine Kopplung zwischen den Signalen der Carbonyl-Kohlenstoffatome der Anhydridfunktion mit dem Signal

des benachbarten Protons am Perylenkern vorlag, dieses Proton jedoch im COSY-Spektrum keine Kopplung mit dem Signal des Protons an der *bay*-Position aufwies, welches aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom der Phenylimidazoloeinheit weit ins Tieffeld verschoben erscheint und daher charakteristisch ist. Daraus folgte er, dass das Hauptprodukt, welches als erstes eluiert wird, die in Abb. 35 als **35b** angegebene Struktur besitzen muss.^[75] Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeigen jedoch, dass sich in Nähe zur Anhydridfunktion keine Elektronendichte finden lässt, welche auf das Vorhandensein der Phenylimidazoloeinheit hindeutet, sondern sich diese tatsächlich an der entgegengesetzten Position befindet und als Hauptprodukt daher die hier als **35a** angegebene Struktur vorliegt. Möglicherweise ist die entsprechende, von *S. Kinzel* gesuchte Kopplung im COSY-Spektrum zwischen den Signalen der oben genannten Protonen zu schwach ausgeprägt, um eindeutig identifiziert werden zu können. Es wird daher an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Angaben zu den Strukturen der Isomere **35a** und **35b** und daraus abgeleiteter Derivate in der bisherigen Literatur vertauscht sein können, da bei deren Synthese über die in Abb. 35 gezeigte partielle Verseifung von **5** üblicherweise die von *S. Kinzel* abgeleiteten Strukturen für Haupt- und Nebenprodukt vorausgesetzt wurden.

Weitere symmetrische, lateral erweiterte Perylenbisimide mit längeren Seitenketten sowie die entsprechenden, durch partielle Verseifung gewonnenen *MIMA*-Derivate lassen sich analog zu den hier diskutierten Methoden darstellen. So wurde *S19-Violettes-OBISIM 36* im Rahmen der vorliegenden Arbeit in einer Ausbeute von 13.9% hergestellt, die entsprechenden *MIMA*-Derivate *S19-OBISIM-MIMA-a 37a* und *S19-OBISIM-MIMA-b 37b* wurden in Ausbeuten von 43.5% (**37a**) respektive 21.3% (**37b**) erhalten.^[77] Nach dem Analogieprinzip kann hierbei im Hinblick auf die oben genannten Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse davon ausgegangen werden, dass die Substitutionsmuster denen der strukturell verwandten Regioisomere **35a** und **35b** entsprechen, das Hauptprodukt **37a** also bis auf die aliphatische Seitenkette die gleiche Struktur aufweist wie **35a**.

2.1.3.3 Laterale Erweiterung von Perylenbisimidderivaten durch *Diels-Alder-Clar*-Reaktion mit 4-PTAD

Die *Diels-Alder*-Reaktion von Perylen mit Maleinsäureanhydrid ist schon länger in der Literatur bekannt und wurde erstmals von *Clar* durchgeführt.^[78,79] An Stelle von Maleinsäureanhydrid kann auch 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (4-PTAD) als reaktiveres Dienophil verwendet werden. Bei Einsatz von 4-PTAD als Dienophil kann daher Perylen in einem Schritt an beiden Seiten substituiert werden, was bei Verwendung von Maleinsäureanhydrid bislang nicht möglich ist.^[80] Dieses Konzept übertrugen *S. Kirner* und *P. Blanke* auf die Perylenbisimidfarbstoffe, wodurch die einfach und doppelt lateral erweiterten Derivate **38** und **39** dargestellt werden konnten.^[26,81] Hierfür wurde *S13-Perylenbisimid 3* in Toluol unter Rückfluss mit 4-PTAD umgesetzt. Zusätzlich ist für eine quantitative Umsetzung die Zugabe eines Oxidationsmittels als Rearomatisierungsreagenz notwendig, da ansonsten das dihydroaromatische Intermediat über eine *Retro-Diels-Alder*-Reaktion wieder in seine Edukte zerfallen kann; hierfür wird dem Ansatz Tetrachloro-*p*-benzochinon (*p*-Chloranil) hinzugefügt. Die Synthese ist in Abb. 37 verdeutlicht.

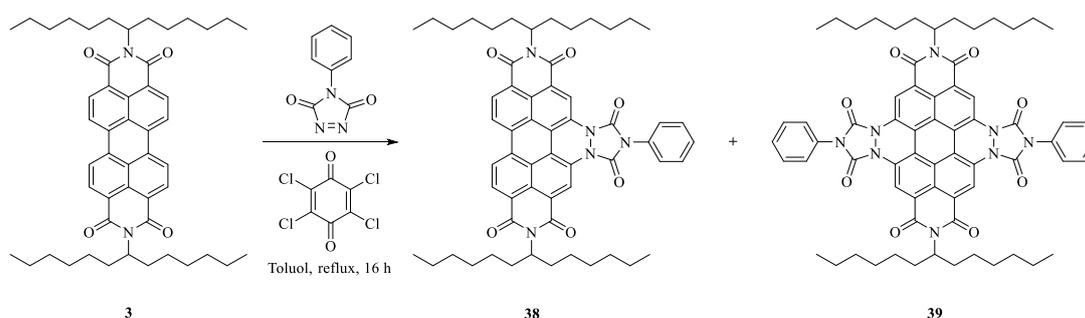


Abb. 37: Synthese der einfach und doppelt lateral erweiterten Perylenbisimidfarbstoffe **38** und **39**.

Aufgrund der mangelnden Stabilität von 4-PTAD ist es für das Erreichen hoher Ausbeuten von Vorteil, dieses Dienophil erst beim Sieden des Ansatzes hinzuzugeben.^[81] Es kann auch portionsweise über mehrere Stunden hinzugegeben werden, ob dies einen Einfluss auf die Ausbeute hat ist jedoch umstritten.^[81,82] Die Erweiterung des aromatischen Kerns mit einem elektronenreichen Substituenten bewirkt eine bathochrome Verschiebung der

Absorptionseigenschaften, sodass **38** grün und **39** blau erscheint. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Farbstoffe **38** und **39** auf die in Abb. 37 dargestellte Weise in Ausbeuten von 33% (**38**) respektive 6.6% (**39**) hergestellt. Die Charakterisierung erfolgte durch Abgleich der analytischen Daten mit den in der Literatur angegebenen Werten.^[81,82]

Für die Stabilität der auf diese Weise substituierten Perylenbisimide wurden in der Literatur keine Angaben gefunden. Es wurde jedoch vermutet, dass solche Verbindungen gegenüber den harschen alkalischen Bedingungen bei der partiellen Verseifung weniger stabil sind als die unter 2.1.3.1 und 2.1.3.2 diskutierten Farbstoffe. Für die Darstellung entsprechender *MIMA*-Derivate wurde hier daher *S19-MIMA* **33** analog zur in Abb. 37 gezeigten Synthese umgesetzt. Da solche Derivate, wie bereits unter 2.1.3.2 genannt, bei der säulenchromatographischen Aufreinigung stark tailen, wurde hier mit **33** eine Ausgangsverbindung eingesetzt, die aufgrund ihrer längeren Seitenkette und damit erhöhten Löslichkeit diesen Effekt vermindern sollten. Zudem unterscheiden sich die R_f -Werte des Edukts sowie der beiden Produkte genug, sodass die Verbindungen **40** und **41** in zufriedenstellender Reinheit in Ausbeuten von 39.5% (**40**) bzw. 13.3% (**41**) erhalten werden können. Der Übersichtlichkeit halber ist die Synthese noch einmal in Abb. 38 verdeutlicht.

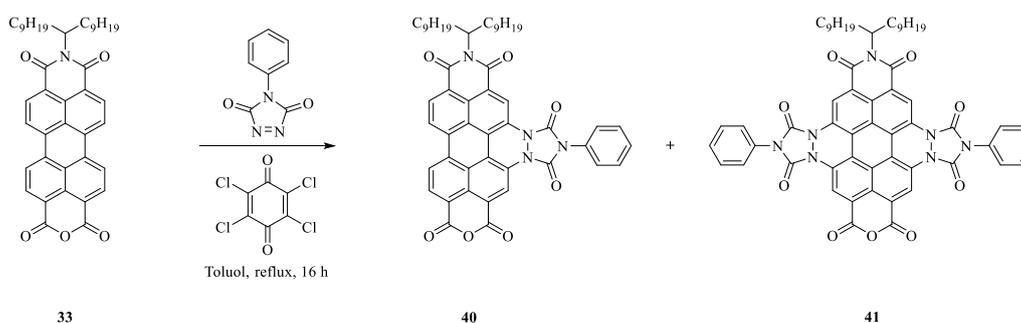


Abb. 38: Synthese der einfach und doppelt lateral erweiterten Perylen-MIMA-Derivate **40** und **41**.

Die beiden bislang nicht literaturbekannten Farbstoffe besitzen sehr ähnliche optische Eigenschaften im Vergleich zu den Perylenbisimiden **38** und **39**.^[81] **40** besitzt wie auch **38** im UV/Vis-Spektrum eine zusätzliche langwellige Bande neben der hypsochrom verschobenen Perylenbande, die Maxima beider Verbindungen erscheinen bei fast identischen Wellenlängen. Die Fluoreszenzemissionen sind bei beiden Verbindungen ebenfalls ähnlich

und liegen im NIR-Bereich, die Fluoreszenzquantenausbeute ist bei **40** sehr niedrig, was typisch ist für diese Art von substituierten Perylenbisimididen. Es lässt sich vermuten, dass die freie Rotation des Phenylrings am Substituenten für eine teilweise strahlungslose Deaktivierung verantwortlich ist; jedoch brachten in der Vergangenheit durchgeführte Versuche mit Phenylresten, welche zusätzlich zwei Isopropylgruppen als sterisch anspruchsvolle Reste zur Einschränkung oder gar Verhinderung der Rotation trugen, keine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute.^[82] Bei **41** ist die Perylenbande im UV/Vis-Spektrum wie auch bei **39** weit in den langwelligen Bereich des Spektrums verschoben und dabei viel breiter und weniger strukturiert. Im Hinblick auf die Fluoreszenz wird ebenfalls angenommen, dass **41** vergleichbar zu **39** emittiert, diese war bei **41** jedoch so sehr langwellig verschoben, dass sie mit dem vorhandenen Fluoreszenzspektrometer nicht mehr detektiert werden konnte. Die beiden neu synthetisierten Farbstoffe **40** und **41** wurden weiterhin vollständig charakterisiert, hierbei konnten insbesondere im ¹H-NMR-Spektrum jeweils alle Signale zugeordnet werden. Das hochauflösende FAB-Massenspektrum zeigt für beide Verbindungen den entsprechenden Molekülpeak.

2.1.3.4 Laterale Erweiterung von Perylenbisimidderivaten durch *Diels-Alder-Clar*-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid

Wie bereits unter 2.1.3.3 erwähnt, wurde die *Diels-Alder*-Reaktion von Perylen mit Maleinsäureanhydrid erstmals von *Clar* durchgeführt.^[78,79] Perylen wird hierbei bevorzugt in einer Schmelze von Maleinsäureanhydrid unter Zusatz von *p*-Chloranil als Oxidationsmittel zur Rearomatisierung der dihydroaromatischen Zwischenstufe (wie bereits bei Verwendung von 4-PTAD als Dienophil unter 2.1.3.3 beschrieben) zunächst zu Benzoperylen umgesetzt, welches nach Decarboxylierung durch Wiederholung des ersten Schrittes weiter zu Coronen reagieren kann.^[79] Diese Methode wurde erstmals von *S. Kirner* auf die Perylenbisimide angewandt (Abb. 39).^[26]

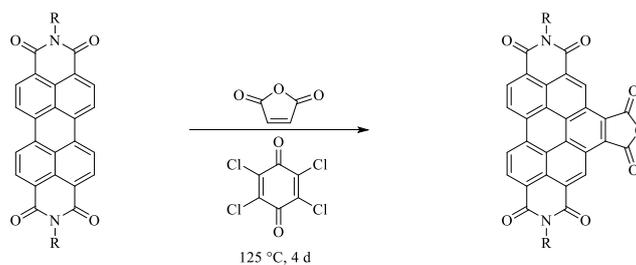


Abb. 39: Laterale Erweiterung der Perylenbisimide durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid.^[26]

Die Verwendung der im Vergleich zu Perylen elektronenärmeren Perylenbisimide schlägt sich dabei erwartungsgemäß in einer wesentlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit nieder. Während bei *Clar* und *Zander* die Reaktion von Perylen mit Maleinsäureanhydrid bereits nach 10 Minuten abgebrochen werden kann,^[79] sind bei der analogen Umsetzung der Perylenbisimide nach dieser Methode zum Erreichen präparativ akzeptabler Ausbeuten Reaktionszeiten von bis zu 4 Tagen notwendig.^[26] Wo es bei Verwendung stärkerer Dienophile wie dem unter 2.1.3.3 diskutierten 4-PTAD auch zur Zweitsubstitution kommt, so kann bei Einsatz von Maleinsäureanhydrid lediglich das monosubstituierte Produkt erhalten werden. In der Literatur werden Ausbeuten von bis zu 71% genannt, bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen entsprechend den Vorgaben in der Literatur konnten jedoch stets lediglich Ausbeuten von 40-50% erzielt werden.^[26] Der Zusatz von wenigen Millilitern Chloroform oder Aceton zum Lösen von auskristallisiertem Maleinsäureanhydrid im Rückflusskühler, wie von *S. Kirner* beschrieben,^[26] verschlechterte dabei die Ausbeute eher noch. Diese vergleichsweise moderate Ausbeute erschien im Hinblick auf die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit problematisch, da ja nicht nur *S13-Benzoperylen 4* als Vorstufe benötigt wurde, sondern für die Darstellung größerer multichromophorer Systeme auch andere, unsymmetrisch substituierte Perylenbisimide mittels dieser Methode weiter funktionalisiert werden sollten. Es wurde daher nach Möglichkeiten gesucht, die Ausbeute zu steigern.

S. Kinzel berichtet im Zusammenhang mit der Darstellung von *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen 46*, bei der er *S13-Violettes-OBISIM 5* nach der beschriebenen Methode in Maleinsäureanhydrid umsetzte, von Erfolgen, wenn die Menge an eingesetztem Maleinsäureanhydrid aufgrund der schlechten Löslichkeit des Edukts von den in der Literatur angegebenen 200 Äquivalenten auf 1000 Äquivalente erhöht wurde.^[75] Dies sollte nun auf die

Diels-Alder-Clar-Reaktion von *S13-Perylenbisimid 3* mit Maleinsäureanhydrid angewandt werden, zusätzlich wurde die Temperatur während der Synthese auf 145 °C erhöht. Diese Änderungen gegenüber den Angaben bei *S. Kirner*^[26] führten jedoch nicht wie erhofft zu höheren Ausbeuten. Eine signifikante Steigerung der Ausbeute gelang jedoch, wenn die Reaktionszeit auf sieben Tage verlängert wurde und am vierten Tag zusätzlich ein halbes Äquivalent *p*-Chloranil hinzugegeben wurde. Dabei betrug die Temperatur ebenfalls 145 °C, als Menge an Maleinsäureanhydrid wurden als Mittelweg zwischen den Angaben von *S. Kirner* und *S. Kinzel* etwa 600 Äquivalente, bezogen auf *S13-Perylenbisimid 3*, eingesetzt. Das Produkt zeigte im MALDI-ToF-Spektrum neben dem Molekülpeak von *S13-Benzoperylen 4* ein weiteres Signal bei $m/z = 942$, das auch nach mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung nicht verschwand. Es wurde vermutet, dass es sich dabei um das Coronenbisimid-Bisanhydrid **42** als entsprechend doppelt substituiertes Perylenbisimid handeln könnte, da dieses eine sehr ähnliche Masse besitzt. Diese Verbindung wäre als Substrat für die weitere Synthese neuartiger multichromophorer Systeme äußerst interessant. Die säulenchromatographische Trennung der beiden Produkte gelang jedoch auch nach mehreren Versuchen mit unterschiedlichsten stationären Phasen und Laufmittelgemischen nicht, da *S13-Benzoperylen 4* und auch das Nebenprodukt wie auch die *MIMA*-Derivate der bereits zuvor diskutierten Farbstoffe auf der Säule tailen. Dieses Problem wurde bereits von *S. Kirner* thematisiert und auf eine teilweise Hydrolyse der Anhydridfunktion auf dem Säulenmaterial zurückgeführt.^[26] Es gelang ebenfalls nicht, eine mit **42** angereicherte Fraktion zu erhalten, vermutlich weil **42** als zweifach substituiertes Derivat gegenüber **4** im Produktgemisch in wesentlich geringerer Menge vorliegt. Der Nachweis, dass es sich bei dem hier entstandenen Nebenprodukt tatsächlich um das Coronenbisimid-Bisanhydrid **42** handelt gelang indirekt, indem das Produktgemisch mit einem Überschuss 1-Hexylheptylamin umgesetzt wurde. Es wurden hierbei das *S13-Benzoperylen-Trisimid 43* sowie das *S13-Coronen-Tetraimid 44* erhalten, welche sich säulenchromatographisch über Kieselgel unter Einsatz eines wenig polaren Laufmittelgemischs gut voneinander trennen ließen. Der Übersichtlichkeit halber ist dies noch einmal in Abb. 40 zusammengefasst.

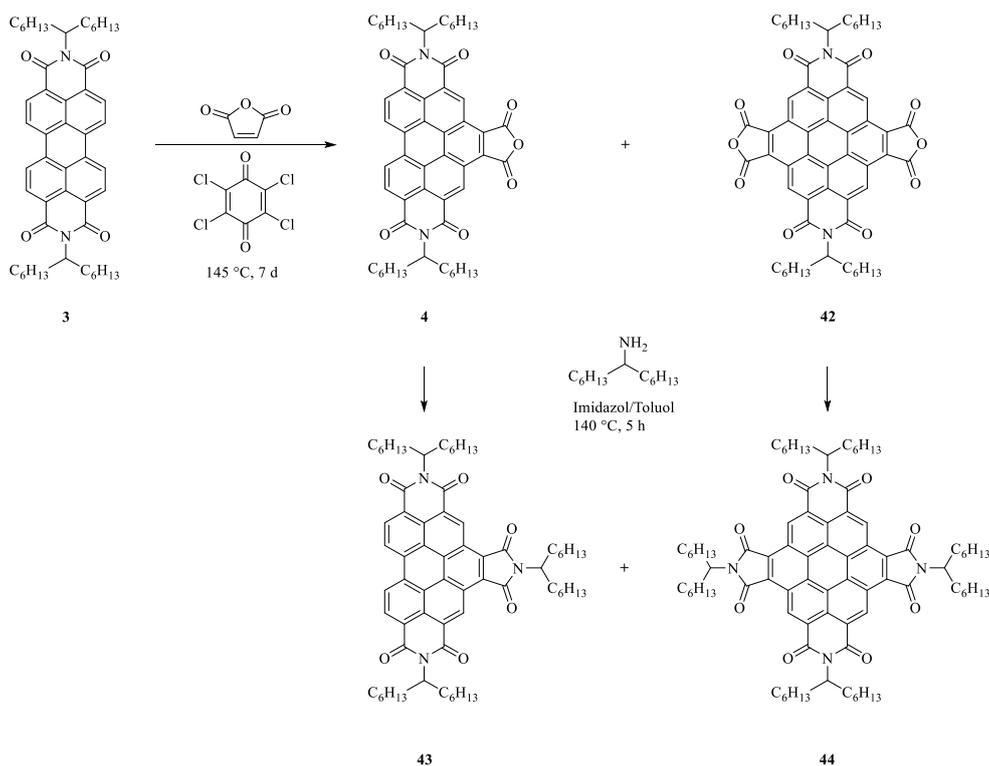


Abb. 40: Synthese der mono- und disubstituierten Bisimide **4** und **42** nach der optimierten Diels-Alder-Clar-Reaktion und Derivatisierung dieser durch Reaktion mit 1-Hexylheptylamin zu **43** und **44**.

Die Eigenschaften des bislang nicht literaturbekannten Coronentetraimids **44** werden in Kapitel 2.2.4 diskutiert. Vernachlässigt man den Anteil an **42** im Produktgemisch, so lässt sich für die Synthese von **4** eine Ausbeute von 93% ermitteln. Das Verhältnis von **43** zu **44** schwankte je nach Versuch zwischen 9:1 und 18:1. Da bei der säulenchromatographischen Aufreinigung unter Einsatz eines wenig polaren Laufmittelgemischs kein fluoreszierendes Material auf der stationären Phase zurückblieb kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion mit dem im Überschuss eingesetzten 1-Hexylheptylamin quantitativ erfolgte und sowohl **4** als auch **42** vollständig umgesetzt wurden. Damit bestätigt sich die Vermutung, dass das Coronenbisimid-Bisanhydrid **42** gegenüber *S13-Benzoperylen* **4** bei der Synthese in wesentlich geringerer Menge entsteht. Es wurde daher erwartet, dass **42** bei der Umsetzung durch erneute *Diels-Alder-Clar*-Reaktion aus **4** entsteht. Mehrfache Wiederholung der Synthese entsprechend Abb. 40 bestätigte den neu gefundenen Effekt, dass sich durch Verlängerung der Reaktionszeit auf sieben Tage und insbesondere durch Zugabe von zusätzlichem *p*-Chloranil die Ausbeute signifikant steigern lässt. Zur Maximierung dieses Effekts wurde nicht nur einmal, sondern am dritten, vierten, fünften und sechsten Tag der Synthese jeweils zusätzlich ein halbes Äquivalent *p*-Chloranil hinzugefügt. Die Ausbeute

konnte dadurch zwar nicht mehr deutlich gesteigert werden, da aber auch keine negativen Auswirkungen auf den Umsatz beobachtet werden konnten wurde dies sicherheitshalber bei allen weiteren durchgeführten *Diels-Alder-Clar*-Reaktionen beibehalten. Die Menge an eingesetztem Maleinsäureanhydrid scheint im Zusammenhang mit der Ausbeute eher eine untergeordnete Rolle zu spielen, wenngleich sie erfahrungsgemäß nicht zu niedrig sein sollte. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten *Diels-Alder-Clar*-Reaktionen nach dieser Methode wurden unterschiedliche Mengen an Maleinsäureanhydrid im Bereich zwischen 1800 und 600 Äquivalenten eingesetzt, ein besonderer Zusammenhang hin zu höheren oder niedrigeren Ausbeuten je nach verwendeter Menge konnte dabei nicht festgestellt werden.

In einer weiteren Reaktion sollte nun unter diesen Bedingungen versucht werden, **42** aus **4** darzustellen. Nach Aufarbeitung konnte mittels MALDI-ToF im Rohprodukt neben dem Molekülpeak des Edukts auch ein Signal niedriger Intensität bei $m/z = 944$ beobachtet werden, das nahe der Masse von Coronenbisimid-Bisanhydrid **42** liegt. Nach Umsetzung des Produktgemischs mit 1-Hexylheptylammin entsprechend Abb. 40 wurde überraschend jedoch lediglich *S13-Benzoperylen-Trisimid* **43** erhalten (Abb. 41).

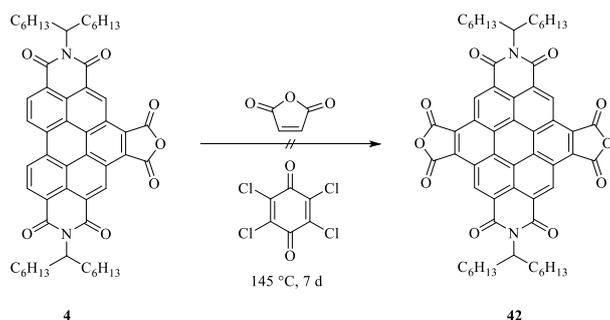


Abb. 41: Syntheserversuch zur Darstellung von **42** aus **4**.

Da **42** jedoch bei Verwendung von **3** als Edukt entsteht, ist möglicherweise das dabei *in situ* entstehende Monoaddukt reaktiver, als wenn **4** selbst als Edukt eingesetzt wird. Die Synthese erscheint hier generell aufgrund des Diens als Teil eines extrem elektronenarmen aromatischen Systems problematisch.

In einem weiteren Versuch sollte daher das etwas weniger elektronenarme *S13-Benzoperylen-Trisimid* **43** in einer *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter den gleichen Bedingungen umgesetzt werden. Wie sich zeigte, fand hierbei überhaupt keine Reaktion statt, es konnte lediglich das Edukt zurückgewonnen werden. Da sich hierbei jedoch Probleme mit der Löslichkeit zeigten, wurde der Versuch unter Zuhilfenahme von Nitrobenzol wiederholt. Dies wurde bereits von *S. Kinzel* und *S. Poxleitner* bei *Diels-Alder-Clar*-Reaktionen mit schwerlöslichen Perylenbisimiden erfolgreich eingesetzt.^[75,83] Bei dem hier durchgeführten Versuch wurden 300 Äquivalente Maleinsäureanhydrid in 50 mL Nitrobenzol eingesetzt, an *p*-Chloranil wurden wie bei den vorherigen Versuchen initial zwei Äquivalente und am dritten, vierten, fünften und sechsten Tag jeweils ein weiteres halbes Äquivalent hinzugegeben. Die Reaktionsdauer von sieben Tagen wurde beibehalten, die Temperatur jedoch auf 210 °C erhöht. Nach erfolgter Umsetzung wurde das wasserdampfgefährliche Nitrobenzol mit Hilfe eines Phasenteilers analog zur unter 2.1.1.2 diskutierten Methode entfernt. Das Rohprodukt zeigte nach Aufarbeitung im MALDI-ToF-Spektrum bei $m/z = 1124$ ein Signal, das zur Masse des Coronentrisimid-Monoanhydrids **45** passt, eine Isolierung der Verbindung nach säulenchromatographischer Aufreinigung gelang jedoch nicht. Möglicherweise entsteht **45** hierbei nur in sehr geringen Mengen, welche sich zwar detektieren, jedoch schwer isolieren lassen. Beide Versuche sind in Abb. 42 zusammengefasst.

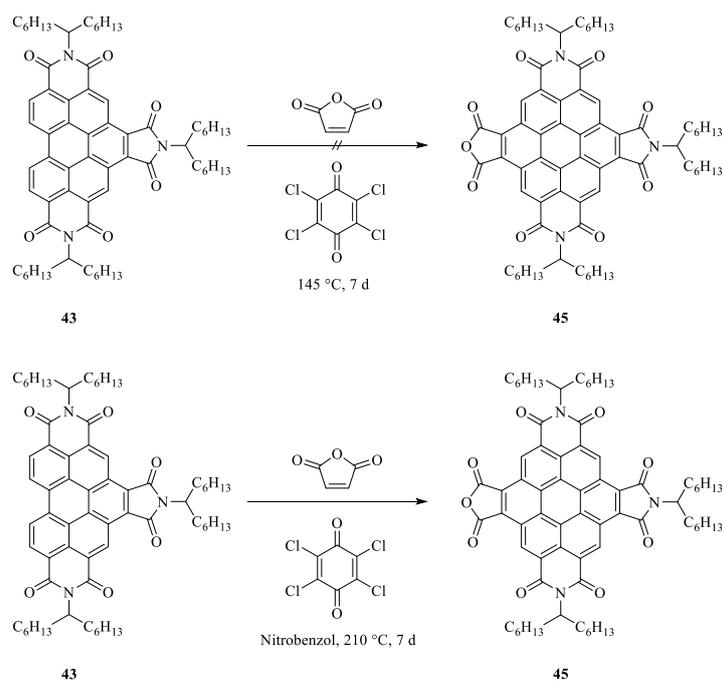


Abb. 42: Syntheseversuche zur Darstellung von **45** aus **43**.

Die neu gefundene Methode sollte nun auch auf die Darstellung von weiteren literaturbekannten, elektronenreicheren Perylenbisimiden angewandt werden und die so erzielten Ausbeuten mit denen in der Literatur verglichen werden. *S. Kinzel* gelang, wie bereits genannt, ausgehend von *S13-Violettes-OBISIM 5* die Synthese von *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen 46*.^[75] Bei der Umsetzung entsprechend den von *S. Kirner* in Bezug auf die Umsetzung von Perylenbisimiden genannten Bedingungen konnte eine Bildung von **46** nur in Spuren beobachtet werden.^[26,75] Durch Erhöhung der Menge an eingesetztem Maleinsäureanhydrid von 200 auf 1000 Äquivalente wegen der schlechten Löslichkeit von **5** in der Schmelze konnte eine Ausbeute von 13 Prozent erreicht werden, bei Verwendung von Nitrobenzol und einer Reaktionsdauer von 2 Tagen konnte diese weiter auf 38% gesteigert werden.^[75] *K. Ritter* konnte allerdings auch bei Einsatz von Nitrobenzol und einer Reaktionsdauer von 5 Tagen lediglich eine Ausbeute von 15% erzielen.^[84] Bei Umsetzung von **5** unter den im Rahmen dieser Arbeit optimierten Bedingungen konnte bei einer Reaktionsdauer von 7 Tagen bei 145 °C unter Einsatz von 1500 Äquivalenten Maleinsäureanhydrid, bezogen auf **5**, und Zugabe von zusätzlichem *p*-Chloranil jeweils am dritten, vierten, fünften und sechsten Tag **46** reproduzierbar in einer Ausbeute von 63% synthetisiert werden (Abb. 43).

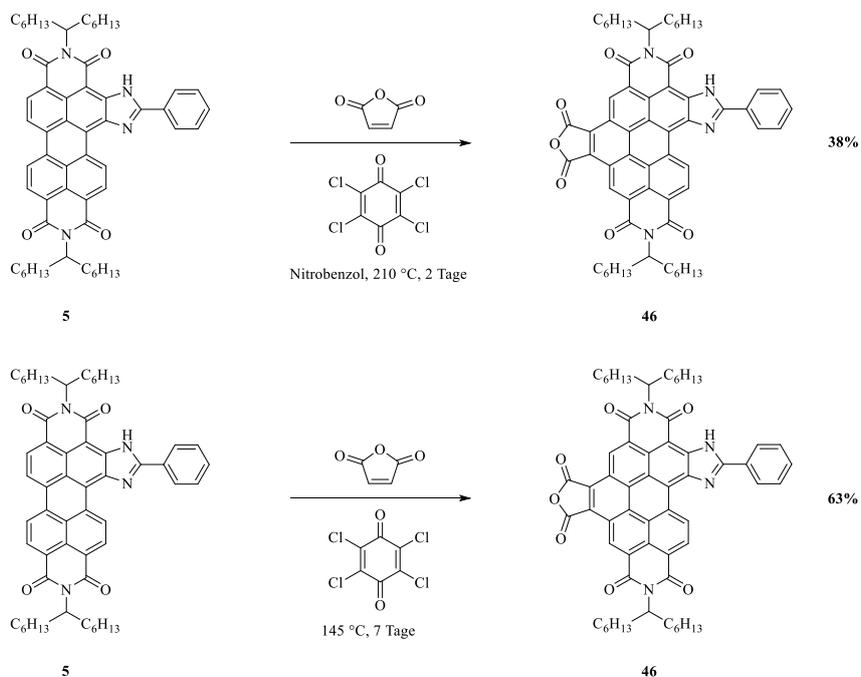


Abb. 43: Oben: Bisherige Darstellungsmethode von **46** nach *S. Kinzel*.^[75] Unten: Neue optimierte, vereinfachte Darstellungsmethode mit erhöhter Ausbeute.

Dadurch, dass außerdem auf die Verwendung des giftigen Nitrobenzols verzichtet werden kann, wird zusätzlich die Aufarbeitung des Ansatzes vereinfacht. Diese optimierten Bedingungen für die Herstellung von *S13-Benzoperylen* **4** lassen sich also auf die Umsetzung von weiteren Perylenbisimiden übertragen.

Neben **5** lässt sich auch das mit 4-PTAD-substituierte Perylenbisimid **38** in einer *Diels-Alder*-Reaktion nach *Clar* umsetzen.^[81c] *P. Blanke* gelang dadurch erstmals die Darstellung des Farbstoffs **47** (Abb. 44). Während *P. Blanke* zur Darstellung von **47** das PTAD-substituierte Perylenbisimid **38** 4 Wochen bei 125 °C in Maleinsäureanhydrid umsetzte, konnte unter den optimierten Bedingungen bei gleichzeitiger Halbierung der Reaktionsdauer die Ausbeute von **47** noch weiter gesteigert werden.

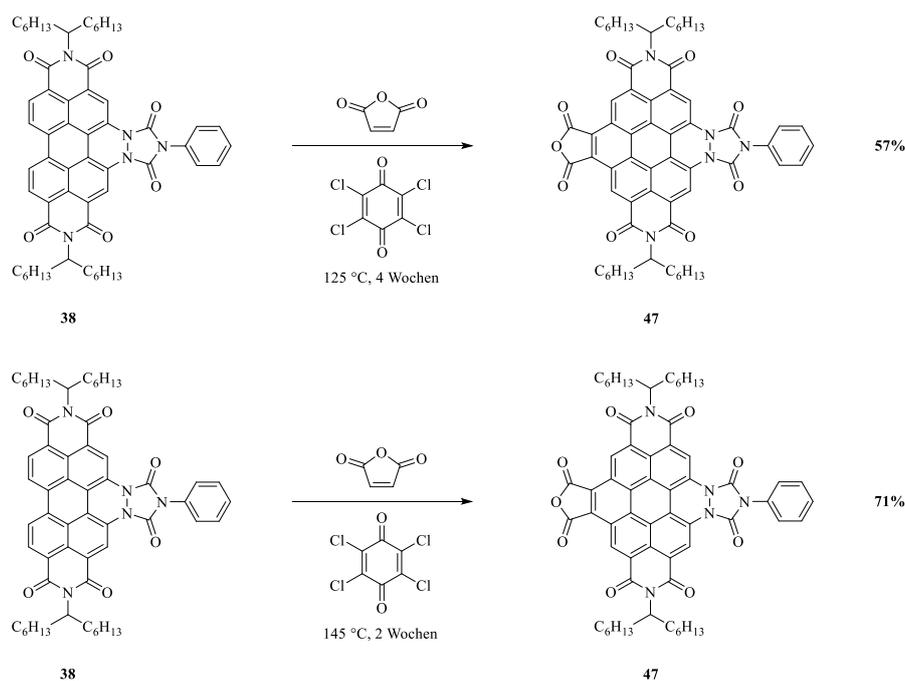


Abb. 44: Oben: Bisherige Darstellungsmethode von **47** nach *P. Blanke*.^[81c], Unten: Neue optimierte, kürzere Darstellungsmethode mit erhöhter Ausbeute.

Die neue Methode lässt sich auch für die Darstellung neuartiger, bislang nicht zugänglicher Perylenfarbstoffe verwenden. *K. Ritter* konnte bei Umsetzung von *S13-Grünes-OBISIM* **34** in Nitrobenzol bei 210 °C auch nach 10 Tagen anschließend lediglich wenige Mikrogramm eines „beerenfarbenen“ Farbstoffs isolieren, dessen Menge nicht für eine umfassende

Charakterisierung ausreichte, dessen Farbe bzw. Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum allerdings wie auch die Signale im Massenspektrum auf die Bildung des entsprechenden Produkts hindeuteten.^[84] Durch Verlängerung der Reaktionszeit sowie Zugabe von zusätzlichem *p*-Chloranil am dritten, vierten, fünften und sechsten Tag der Reaktion gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Synthese dieser neuen Verbindung in einer Ausbeute von 36% (Abb. 46).

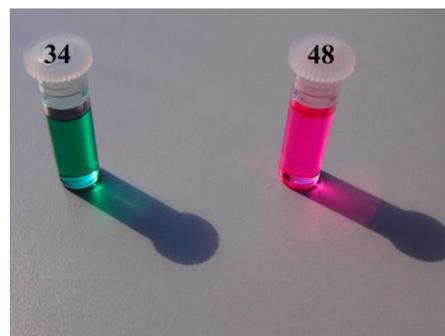


Abb. 45: Lösungen des neuen Chromophors **48** sowie dessen Edukt **34** in Chloroform.

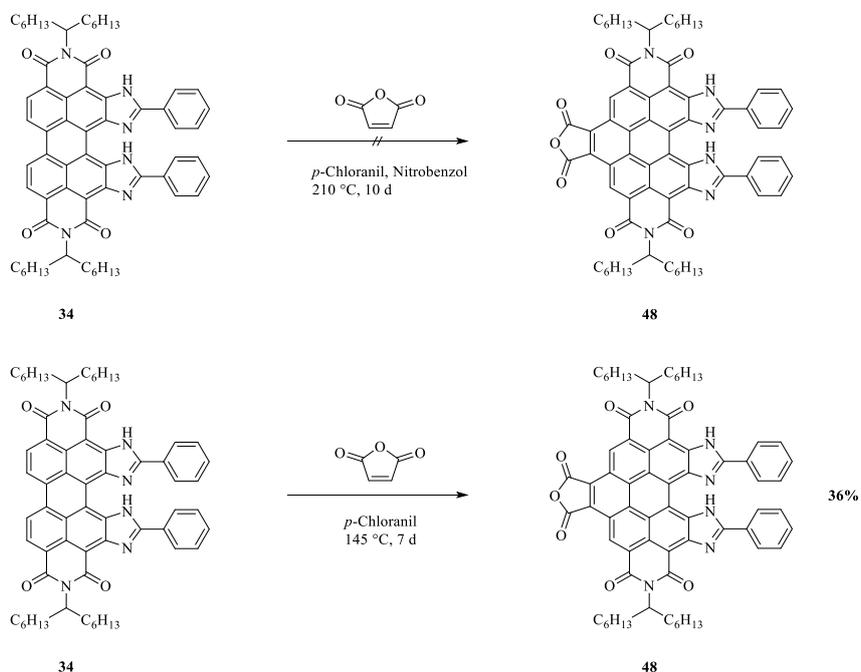


Abb. 46: Oben: Darstellungsversuch von **48** nach K. Ritter^[84], Unten: Erstmalige Darstellung von **48** in präparativ interessanter Ausbeute nach der verbesserten Synthese.

S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylene **48** taugt wie alle Perylenfarbstoffe mit Anhydrideinheit stark bei der säulenchromatographischen Aufreinigung, lässt sich jedoch wie diese auch aufgrund der sehr unterschiedlichen R_f -Werte relativ gut von den meisten Nebenprodukten und Eduktresten befreien. Es wurde jedoch speziell auf der Säule eine gewisse Lichtempfindlichkeit der Verbindung festgestellt, weshalb die Aufreinigung unter Lichtausschluss erfolgte und die Verweildauer auf dem Säulenmaterial möglichst kurz gehalten wurde. **48** erscheint dem menschlichen Auge als violetter Farbstoff mit

orangefarbener Fluoreszenz. Die Farbe entspricht dabei der Farbstofftheorie von *König* und *Ismailsky*, wonach die Einführung der Anhydridfunktion als Akzeptorgruppe zu einer kurzwelligen Verschiebung im Absorptionsspektrum führt.^[24,25] Dies lässt sich leicht anhand von Abb. 47 nachvollziehen, welche das Absorptions- sowie das Fluoreszenzspektrum von **48** zeigt:

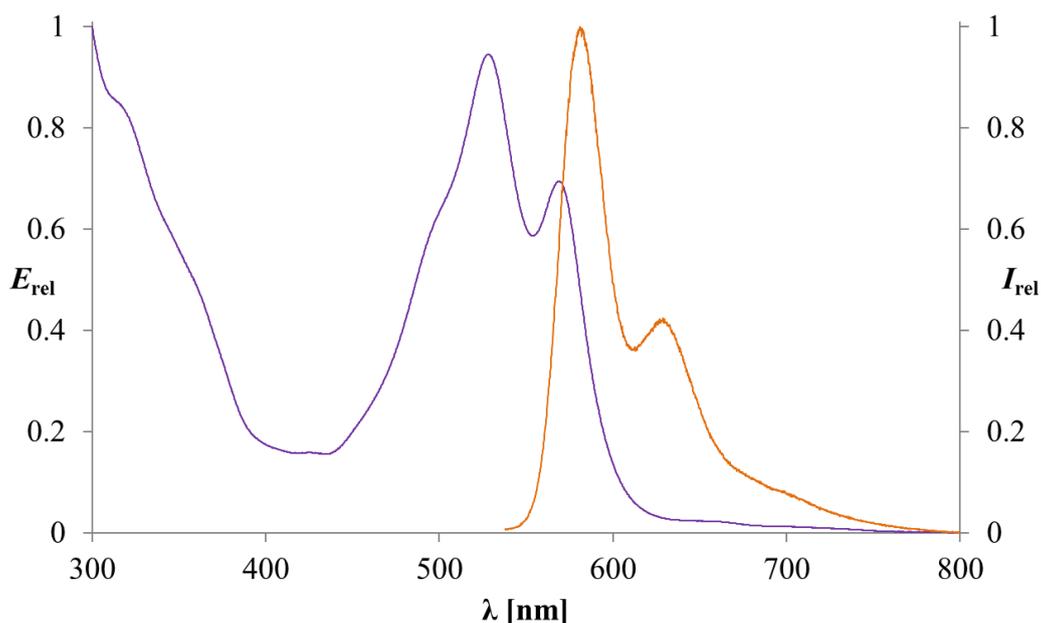


Abb. 47: UV/Vis-(violett) und Fluoreszenzspektrum (braun) von **48**.

Die Absorptionsbande ist im Vergleich zu der des Edukts stark hypsochrom verschoben, dabei jedoch verbreitert und wenig strukturiert. Absorption und Fluoreszenz unterscheiden sich von der von *K. Ritter* synthetisierten Verbindung, beide Bandenstrukturen treten mit Maxima von 528 nm und 569 nm für die Absorption sowie 591 nm und 629 nm für die Fluoreszenz langwelliger auf als die in der Literatur angegebenen Werte.^[84] Im Vergleich zur typischen Bandenstruktur der Perylenfarbstoffe lässt sich eine Überhöhung des Maximums bei 528 nm gegenüber der längerwelligen Bande mit einem Maximum bei 569 nm beobachten. Dies und die Tatsache, dass sich Absorption und Fluoreszenzemission hier nicht annähernd spiegelbildlich verhalten, lässt sich womöglich auf eine Verunreinigung zurückführen, welche trotz mehrmaliger Aufreinigung nicht abgetrennt werden konnte. Obwohl im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum alle Signale zugeordnet werden konnten, erscheinen diese dennoch teilweise verbreitert, es könnten daher weitere Signale einer Verunreinigung

überdeckt sein. Das FAB⁺-Massenspektrum zeigt neben dem Molekülpeak noch weitere Peaks bei höheren Massen, was diese Vermutung bestätigt.

Zur endgültigen Identifizierung der Substanz sollte diese daher zunächst mit 1-Hexylheptylamin zum entsprechenden Trisimid **49** derivatisiert werden, da hier eine analysenreine Darstellung Erfolg versprechender erschien (Abb. 48). Aus der Charakterisierung des Derivats sollten anschließend Rückschlüsse auf die Struktur von **48** gezogen werden.

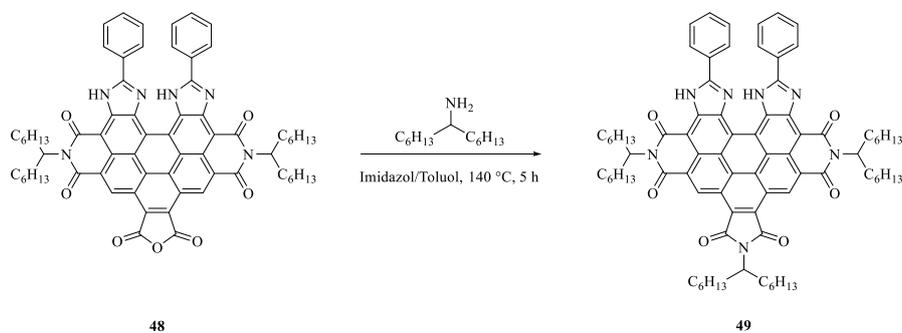


Abb. 48: Synthese des Trisimids **49**.

Die Synthese von **49** gelang glatt, der Farbstoff konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung analysenrein in einer Ausbeute von 45% erhalten werden. Auch diese Verbindung zeigt eine gewisse Lichtempfindlichkeit, sie wurde daher unter Lichtausschluss aufgereinigt und gelagert.

Das Absorptionsspektrum von **49** (Abb. 49) ist wesentlich strukturierter als das von **48**, die Maxima der zwei langwelligsten Banden liegen allerdings mit Werten von 530 nm und 566 nm bei vergleichbaren Werten. Dieser Bereich zeigt die drei typischen Schwingungsbanden der Perylenbisimide, wobei die kurzwelligste Bande nur leicht in Form einer Schulter bei 503 nm angedeutet ist. Im Vergleich zu Abb. 47 ist im kurzwelligen Bereich eine zusätzliche Bande mit einem Maximum bei 421 nm zu sehen.

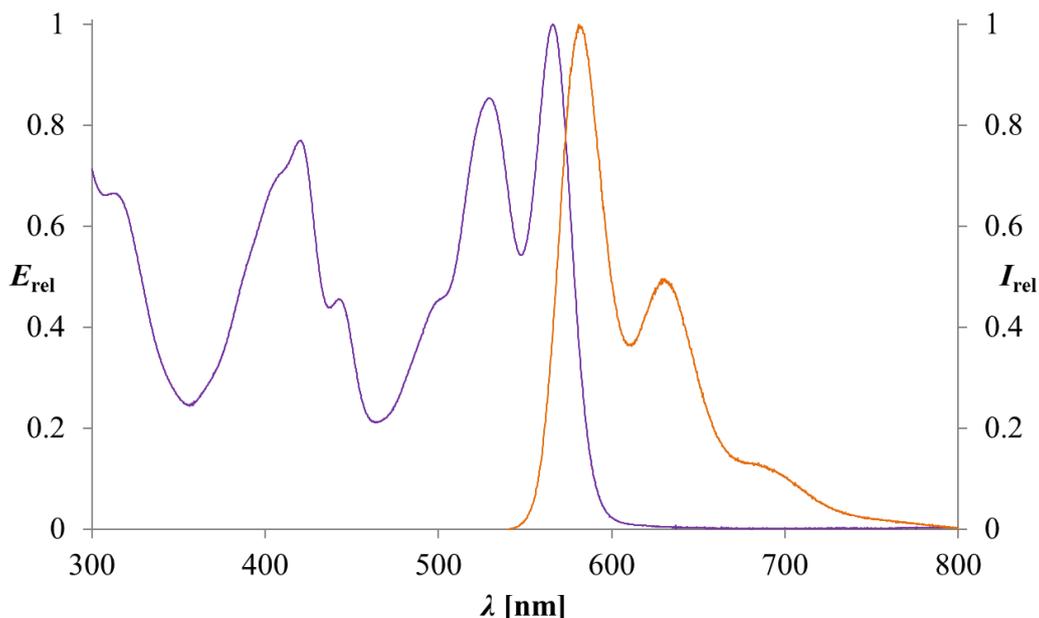


Abb. 49: UV/Vis- (violett) und Fluoreszenzspektrum (braun) von **49**.

Eine solche zusätzliche hypsochrome Bande scheint typisch für derartige Trisimide zu sein, da auch *S13-Benzoperylen* **4** sowie *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen* **46** bei Derivatisierung mit 1-Hexylheptylamin oder anderen primären Aminen eine solche Bande im kurzwelligen Teil des Spektrums hinzu gewinnen.^[84] Der Extinktionskoeffizient der höchsten Bande ist bei **49** mit einem Wert von $169400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ mehr als doppelt bzw. mehr als dreimal so hoch wie bei dem entsprechenden Trisimid ausgehend von **4** mit $61900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. ausgehend von **46** mit $51200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.^[84] Die Fluoreszenzemission bei einer Anregungswellenlänge von 530 nm verhält sich spiegelbildlich zur Absorption und erscheint mit Maxima bei 581 nm und 630 nm bei fast identischen Werten im Vergleich zu **48**. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt dabei mit einem Wert von 55% in einem ähnlichen Bereich wie die entsprechenden Trisimide ausgehend von *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen* **46**.^[75,84] Das Trisimid **49** wurde weiterhin umfassend charakterisiert, dabei konnten insbesondere durch die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ sowie durch das hochauflösende Massenspektrum die Zusammensetzung und die Struktur der Verbindung gemäß Abb. 48 belegt werden. Da **49** aus **48** durch einfache Kondensationsreaktion mit 1-Hexylheptylamin entsteht, muss damit auch die Struktur von **48** als geklärt angesehen werden.

Eine weitere interessante neue Vorläuferverbindung für neuartige multichromophore Systeme lässt sich durch Umsetzung von *S19-MIMA* **33** in einer Maleinsäureanhydridschmelze unter den optimierten Bedingungen darstellen. Hierbei gelingt die Synthese von *S19-Benzoperylene-MIBA* (Mono-Imid-Bis-Anhydrid) **50** in einer Ausbeute von 71% (Abb. 50). Frühere Syntheseveruche im Rahmen dieser Arbeit unter den herkömmlichen, literaturbekannten Bedingungen ausgehend von *S13-MIMA* **31** und *S19-MIMA* **33** waren fehlgeschlagen.

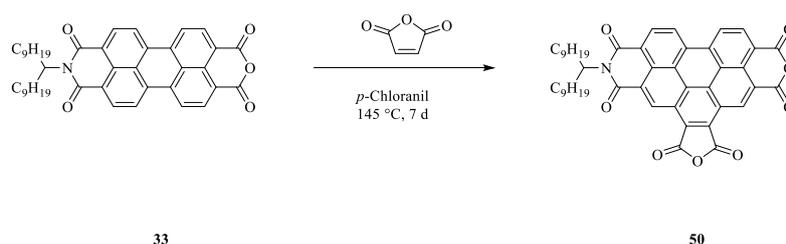


Abb. 50: Synthese von *S19-Benzoperylene-MIBA* **50**.

Die Entstehung des entsprechenden Coronenderivats durch zweifache *Diels-Alder-Clar*-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid analog zu Abb. 40 konnte bei dieser Umsetzung nicht beobachtet werden.

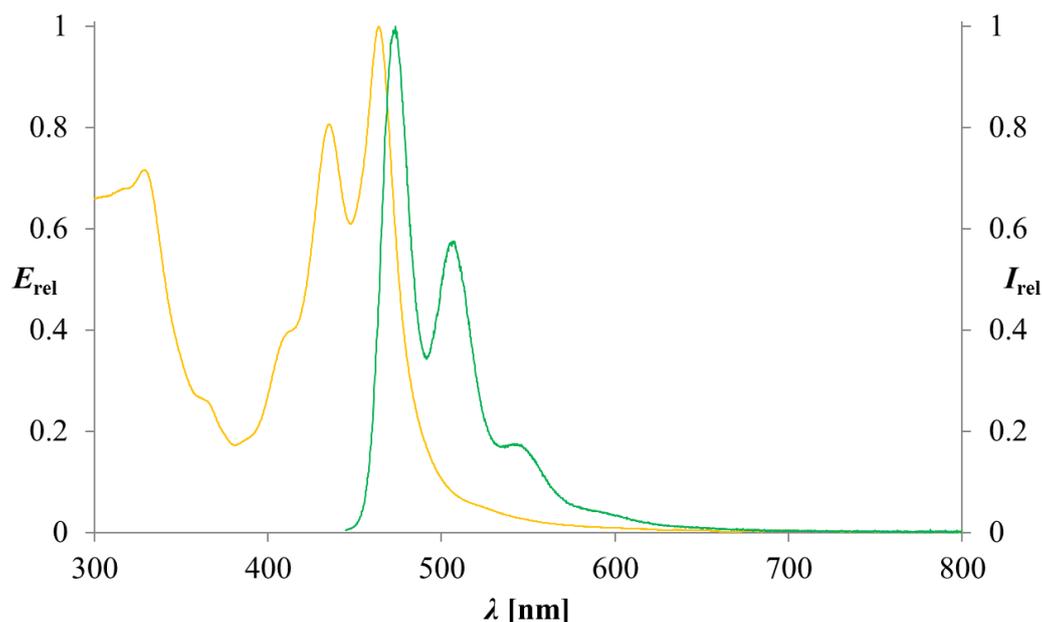


Abb. 51: UV/Vis- (*gelb*) und Fluoreszenzspektrum (*grün*) von **50**.

Wie auch bei den zuvor diskutierten Umsetzungen bewirkt dabei die Einführung der Anhydridfunktion als Akzeptorgruppe eine hypsochrome Verschiebung der Absorption im elektromagnetischen Spektrum (Abb. 51). Die Anzahl und die Positionen der Banden sind mit denen von *S13-Benzoperylen 4* vergleichbar und demgegenüber nur wenige Nanometer in den kurzwelligen Bereich verschoben.^[26] Das Spektrum weist dabei im Bereich zwischen 400 und 470 nm die für die hier diskutierten Perylenderivate typische Bandenstruktur auf, wie auch im Spektrum von **49** ist hier die kurzwelligste Bande lediglich durch eine Schulter angedeutet. Die Bandenstruktur der Fluoreszenzemission verhält sich spiegelbildlich und liegt mit Maxima bei 474, 506 und 542 nm ebenfalls bei vergleichbaren, nur um wenige Nanometer hypsochrom verschobenen Werten.^[26] Die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit einem Wert von 21% gegenüber der Ausgangssubstanz stark erniedrigt. Dies ist ebenfalls typisch für diese Art von Verbindung, da die Benzoperylenbisimide für effizientes *intersystem crossing* in den Triplettzustand T_1 bekannt sind, was für ein solches Absinken der Fluoreszenzquantenausbeute und gleichzeitig eine starke Triplettmission in Form von Phosphoreszenz sorgt.^[85]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten alle Signale zugeordnet werden, das hochauflösende Massenspektrum bestätigt die Struktur der Verbindung. Durch die orthogonale Anordnung der beiden funktionalen Anhydrideinheiten in diesem Molekül ergeben sich interessante Möglichkeiten zur Darstellung neuer Multichromophore mit spezieller Orientierung der einzelnen Chromophore zueinander.

2.2 Synthese von Coronenderivaten durch zweifache *Diels-Alder-Clar*-Reaktion

2.2.1 Synthese von Coronendicarbonsäuremonoimid

Die Synthese von Coronen, ausgehend von Perylen nach *Clar*^[79], wurde bereits unter 2.1.3.3 und 2.1.3.4 diskutiert und ist der Übersichtlichkeit halber noch einmal in Abb. 52 dargestellt.

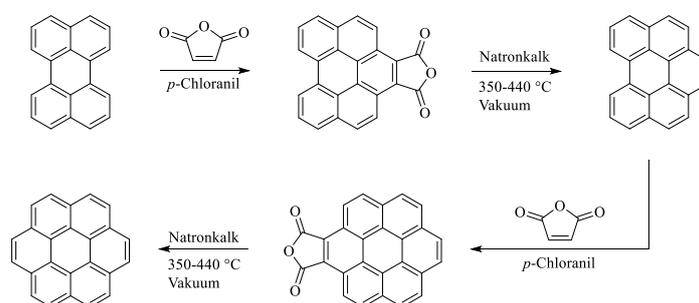
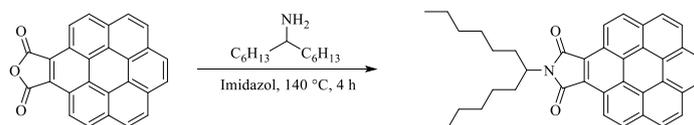


Abb. 52: Synthese von Coronen ausgehend von Perylen nach *Clar*.^[79]

Die hohe Symmetrie sorgt für eine optimale Delokalisierung der Elektronendichte des aromatischen Systems, was in einer hohen Stabilität dieser Verbindung resultiert.^[86] Wird die Anhydridfunktion des bei der Synthese entstehenden Coronenderivats nicht entfernt, sondern die Verbindung mit 1-Hexylheptylammin umgesetzt, so gelangt man nach *D. Zgela* zum Coronendicarbonsäuremonoimid **51** (Abb. 53).^[87]



51

Abb. 53: Synthese des Coronenmonoimids **51** nach *D. Zgela*.^[87]

Abb. 54 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung.

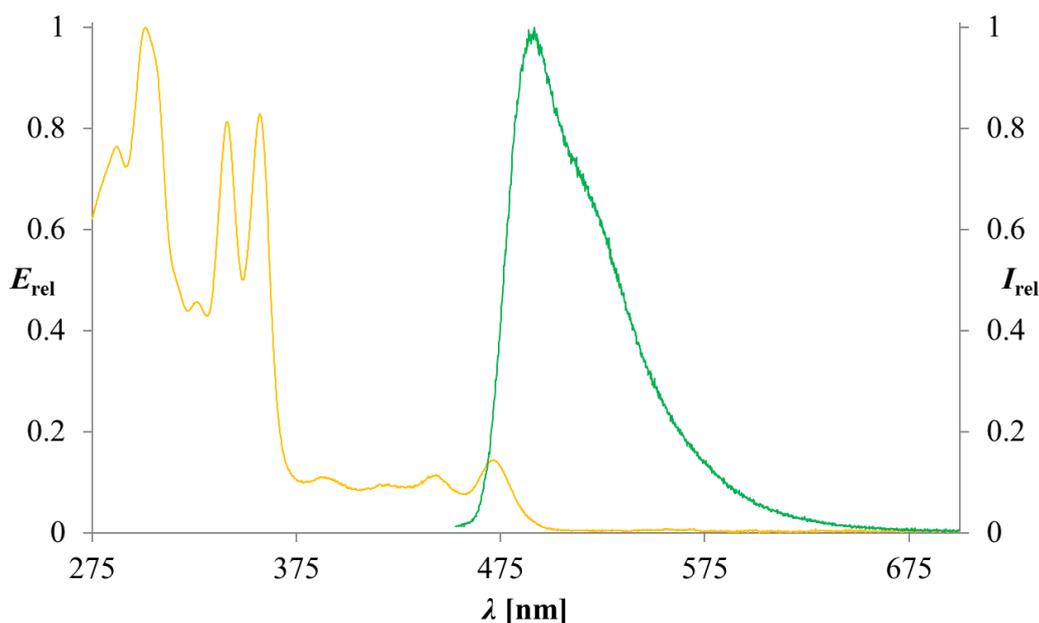


Abb. 54: UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Coronenmonoimids **51**.

Das Absorptionsspektrum wird hierbei vor allem im stark kurzwelligen Bereich von scharfen Banden mit Maxima bei 287, 301, 326, 341 und 357 nm dominiert. Im Bereich zwischen 400 und 500 nm lassen sich Absorptionsbanden beobachten, welche ein ähnliches Muster aufweisen wie die der strukturell verwandten Verbindungen **4** und **50** und auch bei vergleichbaren Wellenlängen auftreten, jedoch im Vergleich zu diesen und vor allem auch zu den starken Banden im kurzwelligen Bereich wesentlich geringer ausgeprägt sind. Bei Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 443$ nm lässt sich als Fluoreszenzemission eine einzelne, relativ scharfe Bande mit einem Maximum bei 492 nm beobachten, welche auf ihrer langwelligen Seite eine leichte Schulter aufweist. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde mit 29% bestimmt (vgl. Lit. 43%).^[87]

2.2.2 Synthese von Coronentetracarbonsäurebisimid

Wie bereits diskutiert verläuft die Reaktion von Perylen mit Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von *p*-Chloranil nur bis zur Stufe der entsprechenden Benzoperylenverbindung, für eine zweite Reaktion zum Coronenderivat ist die Verbindung zu elektronenarm, sodass zunächst die elektronenziehende Anhydrideinheit entfernt werden muss.^[79] Eine direkte

zweifache Substitution gelingt durch Einsatz von *N*-alkylsubstituierten Maleinimiden an Stelle des hier verwendeten Maleinsäureanhydrids, diese sind jedoch zum einen wesentlich kostspieliger, zum anderen neigen diese in einer Nebenreaktion zur Polymerisation, was die Umsetzung zur gewünschten Coronenverbindung behindert und die anschließende Aufarbeitung erschwert, weshalb auf diesem Weg in der Regel nur relativ geringe Ausbeuten erzielt werden können.^[88,89] Alternativ kann das nach einfacher Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltene Benzoperylendicarboxylanhydrid zunächst in einer Kondensationsreaktion mit einem primären Amin zum entsprechenden Benzoperylendicarboximid umgesetzt werden, welches nun elektronenreich genug für eine weitere Reaktion mit Maleinsäureanhydrid ist, woraus als Produkt das jeweilige Coronentetracarboxylmonoimid-monoanhydrid erhalten wird.^[88] Dieses kann durch erneute Kondensationsreaktion mit primären Aminen weiter zu symmetrisch oder unsymmetrisch substituierten Coronentetracarbonsäurediimiden umgesetzt werden.

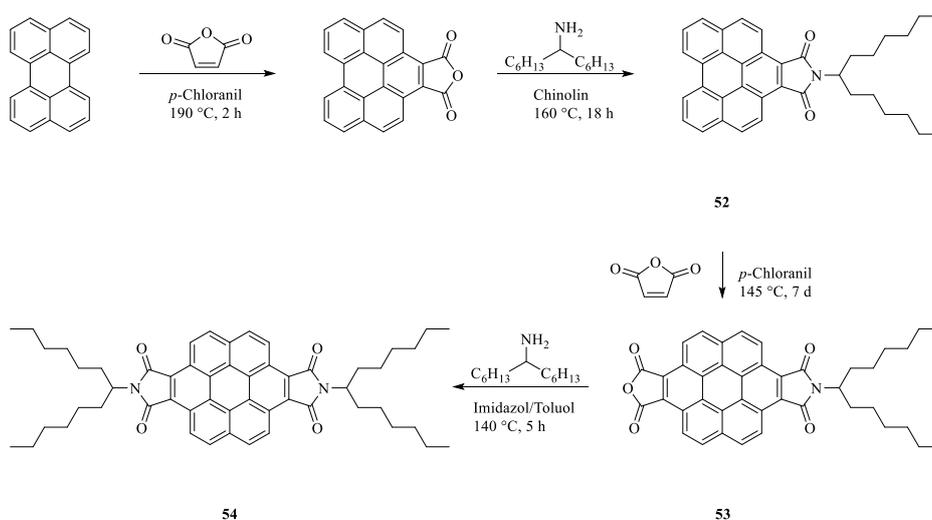


Abb. 55: Syntheseroute zur Darstellung des Coronenbisimids **54**.

Entsprechend dieser Syntheseroute, welche in Abb. 55 gezeigt ist, sollte nun das Coronenbisimid **54** dargestellt und charakterisiert werden. Die *Diels-Alder-Clar*-Reaktion von Perylen mit Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von *p*-Chloranil analog zur Literaturvorschrift verlief dabei glatt und in guten Ausbeuten von 86%.^[79] Die Kondensationsreaktion des auf diese Weise erhaltenen Produkts mit 1-Hexylheptylamin ergab das Benzoperylenmonoimid **52** in moderater Ausbeute von 40%. Die anschließende, zweite Umsetzung mit

Maleinsäureanhydrid wurde unter den optimierten, bereits in Kapitel 2.1.3.4 diskutierten Bedingungen für *Diels-Alder*-Reaktionen nach der *Clar*-Variante durchgeführt. *S13-Coronen-MIMA* **53** wurde dabei in einer Ausbeute von 32% erhalten, aus welchem durch erneute Reaktion mit 1-Hexylheptylamin das Coronenbisimid **54** analysenrein in einer Ausbeute von 33% gewonnen werden konnte. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung ist in Abb. 56 gezeigt:

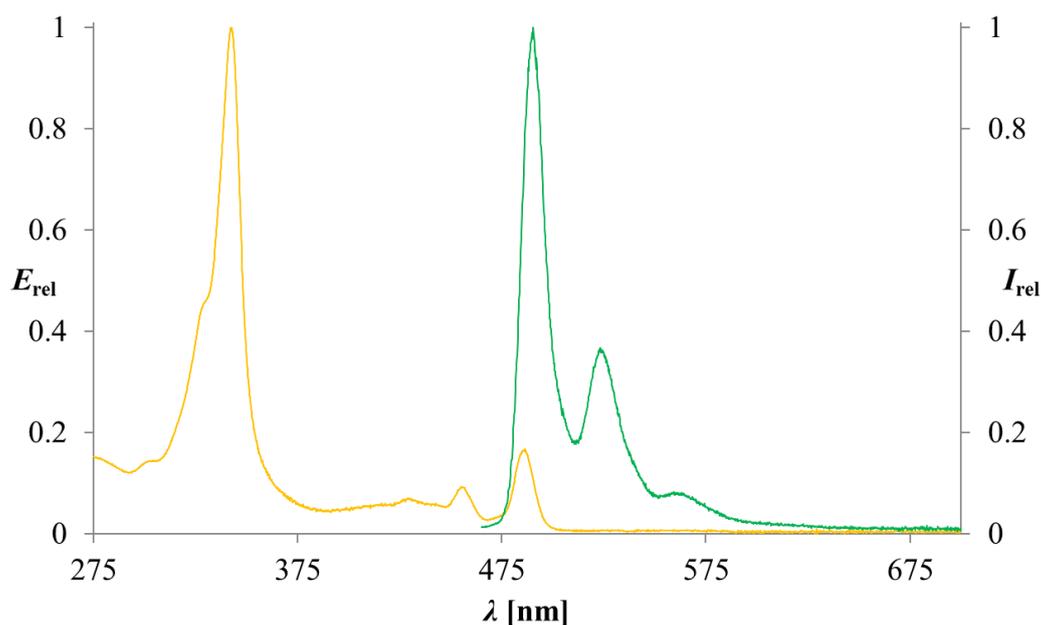


Abb. 56: UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Coronenbisimids **54**.

Wie auch bei Coronenmonoimid **51** ist der Hauptanteil der Absorption im kurzwelligen Teil des Spektrums zu finden, anders als in Abb. 54 ist hier allerdings nur eine einzelne Bande mit einem Maximum bei 343 nm zu beobachten. Der Extinktionskoeffizient dieser Bande ist mit einem Wert von $121400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ vergleichsweise hoch. Zudem ist im Bereich zwischen 400 und 500 nm auch hier die typische Bandenstruktur der Perylenbisimide angedeutet mit Maxima bei 429, 455 und 486 nm, welche gegenüber den Absorptionsbanden der strukturell ähnlichen Benzoperylenderivate **4** und **50** leicht bathochrom verschoben sind und eine wesentlich geringere Extinktion aufweisen. Das Absorptionsspektrum entspricht damit dem des verwandten, literaturbekannten Coronenbisimids.^[88] Der Verlauf der Fluoreszenzemission bei $\lambda_{\text{exc}} = 455 \text{ nm}$ ist mit drei Banden mit Maxima bei 490, 523 und 564 nm stärker strukturiert als der des Coronenmonoimids **51** und erinnert ebenfalls an das

typische Bandenmuster der Perylenbisimide. Für die Fluoreszenzquantenausbeute wurde ein Wert von 42% gefunden; diese ist damit vergleichbar mit der des Coronenmonoimids **51**. Das Coronenbisimid **54** wurde weiterhin umfassend charakterisiert und insbesondere über NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie eindeutig identifiziert.

2.2.3 Synthese von Coronenhexacarbonsäuretrisimid

Über die in Abb. 55 gezeigte Syntheseroute lassen sich auch höher substituierte Coronenderivate darstellen, wenn an Stelle von Perylen andere Ausgangssubstanzen eingesetzt werden. Wird hierbei von 2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**55**) (*S13-MIM*^{viii}) ausgegangen, so kann als finales Produkt das Coronenhexacarbonsäuretrisimid **59** erhalten werden.

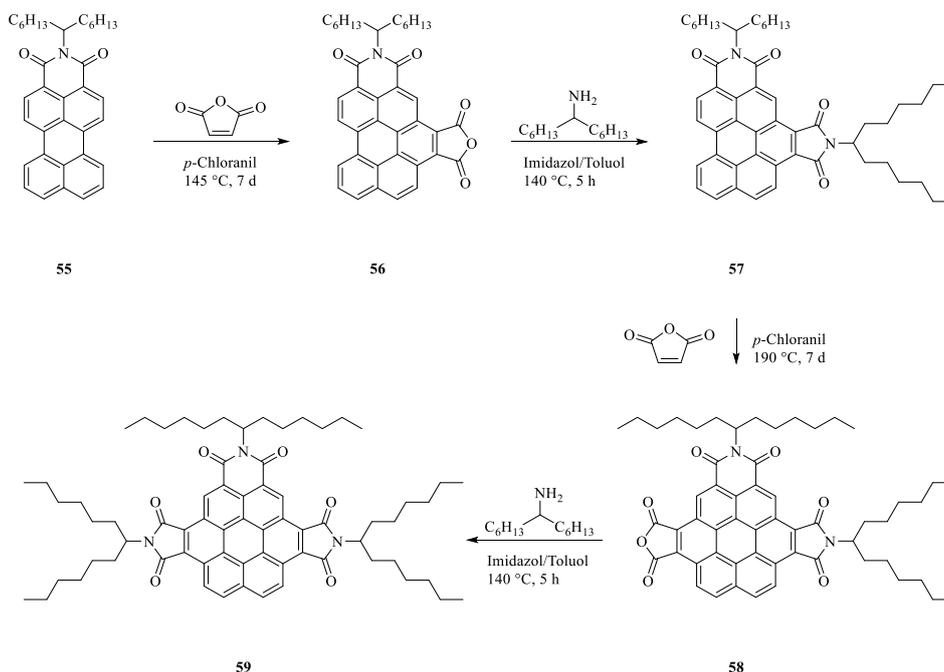


Abb. 57: Syntheseroute zur Darstellung des Coronentrisimids **59**.

^{viii} 2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**55**) wird auch als *S13-MIM* bezeichnet.

Dieses sollte nun entsprechend Abb. 57 dargestellt werden. Das Edukt **55** lässt sich über eine effiziente Synthese durch Umsetzung von *S13-MIMA* **31** mit einer Mischung aus Kupferpulver und Kupfer(I)-Chlorid in 3-Picolin in hohen Ausbeuten gewinnen.^[90] Bei der hier dargestellten Syntheseroute zeigt sich, wie elektronenziehende Substituenten die *Diels-Alder-Clar*-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erschweren. Erfolgt bei Einsatz von unsubstituiertem Perylen entsprechend Abb. 55 bereits nach kurzer Zeit eine nahezu vollständige Reaktion, so ist hierbei für gute Ausbeuten eine wesentlich längere Reaktionszeit notwendig.^[85c] Die Umsetzung von *S13-MIM* **55** mit Maleinsäureanhydrid erfolgte unter den optimierten Bedingungen für die Clar-Reaktion, **56** konnte auf diese Weise in einer Ausbeute von 90% erhalten werden. Die anschließende Kondensationsreaktion mit 1-Hexylheptylamin verlief glatt und lieferte das Benzoperylenbisimid **57** in guten Ausbeuten von 65%. Erneute *Diels-Alder-Clar*-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid unter kontinuierlicher Zugabe von *p*-Chloranil ergab das Coronenbisimid-monoanhydrid (*S13-Coronen-BIMA*) **58** lediglich in einer Ausbeute von 23%. Hier zeigt sich ganz besonders die verringerte Reaktivität des elektronenarmen Bisimids **57** in der *Diels-Alder-Clar*-Reaktion. Für eine erfolgreiche Reaktion musste zudem die Temperatur auf 190 °C erhöht werden, da sich **57** ansonsten nicht ausreichend in der Maleinsäureanhydridschmelze löste. Die weitere Umsetzung mit 1-Hexylheptylamin ergab schließlich das Coronenhexacarbonsäuretrisimid **59** in einer Ausbeute von 49%.

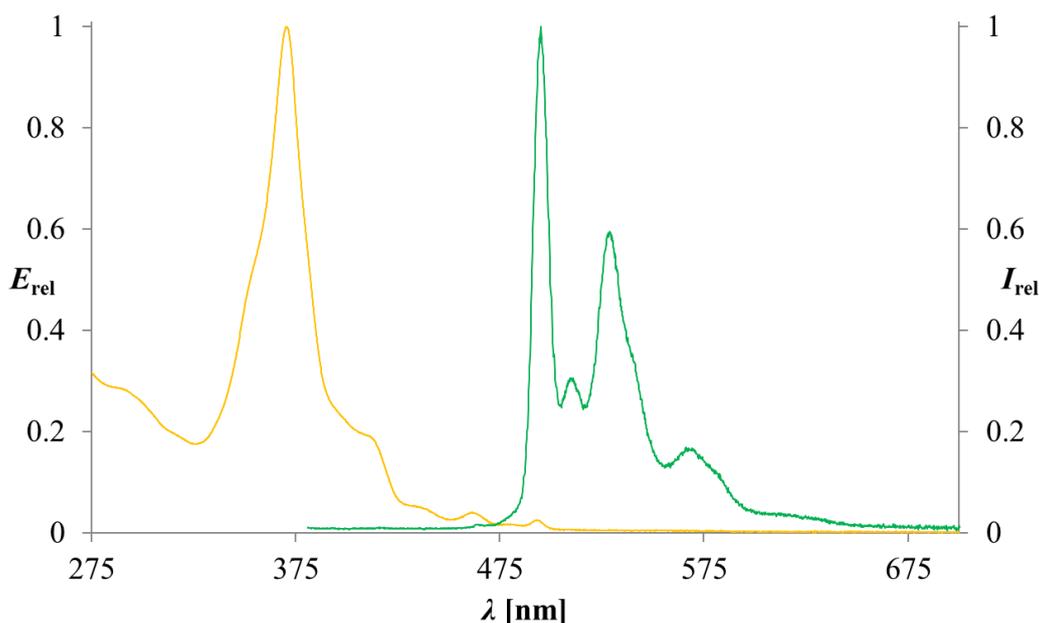


Abb. 58: UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Coronentrisimids **59**.

Gegenüber dem Coronenmonoimid **51** und dem Coronenbisimid **54** ist der Hauptanteil der Absorption bei dieser Verbindung ein gutes Stück bathochrom verschoben mit einer einzelnen Bande mit einem Maximum bei 371 nm, welche eine Schulter hin zum langwelligen Teil des Spektrums besitzt (Abb. 58). Im Bereich zwischen 450 und 500 nm lassen sich weitere Banden niedrigerer Extinktion beobachten, welche auch hier Ähnlichkeit mit der typischen Bandenstruktur der Perylenbisimide aufweisen, jedoch in diesem Fall noch geringer ausgeprägt sind als bei den Coronenderivaten **51** und **54**. Die Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 371$ nm zeigt sich hier mit einer zusätzlichen Bande bei 511 nm noch stärker strukturiert als die des Coronenbisimids **54**, tritt im Vergleich zu dieser allerdings bei fast identischen Wellenlängen auf. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde aus dem Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 462$ nm ermittelt und beträgt 11%, aufgrund des klareren Linienverlaufs wurde für eine bessere Darstellung für Abb. 58 jedoch das Spektrum bei $\lambda_{\text{exc}} = 371$ nm verwendet. Das Coronentrisimid **59** stellte sich insbesondere bei der säulenchromatographischen Aufreinigung als lichtempfindlich heraus, was zusammen mit der vergleichsweise niedrigen Quantenausbeute möglicherweise mit der Generierung von Singulett-Sauerstoff in Folge von effizientem *intersystem crossing* ähnlich den Benzoperylenbisimiden^[85] in Verbindung stehen könnte. Die Verbindung wurde daher unter Lichtausschluss aufgereinigt und gelagert. Die Charakterisierung gelang vollständig.

2.2.4 Synthese von Coronen-octacarbonsäure-tetraimid

Die Synthese von Coronen-octacarbonsäure-tetraimid gestaltet sich bisher schwierig, da eine mehrstufige Synthese ausgehend von Perylenbisimiden und analog zu Abb. 57 über zwei konsekutive *Diels-Alder-Clar*-Reaktionen aufgrund der elektronenarmen Intermediate und der damit einhergehenden, stark herabgesetzten Reaktivität unter den bislang bekannten Bedingungen nicht gelingt, wie bereits in Kapitel 2.1.3.4 gezeigt werden konnte. Auch die Umsetzung mit den reaktiveren, aber auch wesentlich schlechter zugänglichen und dadurch teureren *N*-Alkyl- oder *N*-Aryl-Maleinimiden führt lediglich zu den Monoadditionsprodukten.^[88,89] Werden hierbei Perylen-3,4,9,10-tetraalkylester als Edukte eingesetzt, welche durch Veresterung aus Perylenbis-anhydrid gewonnen werden können und gegenüber den Perylenbisimiden eine etwas höhere Reaktivität aufweisen, so können die entsprechenden Coronenderivate erhalten werden, jedoch lediglich in äußerst geringen

Ausbeuten von 2-10%.^[88,89] Wie bereits in Kapitel 2.1.3.4 berichtet wurde gelingt die Synthese hingegen bei Umsetzung von Perylenbisimiden mit Maleinsäurebisanhydrid unter Verlängerung der Reaktionszeit und kontinuierlicher Zugabe von *p*-Chloranil sowie relativ moderater Temperatur von 145 °C. Der Übersichtlichkeit halber ist diese Synthese noch einmal in Abb. 59 gezeigt (vgl. auch Abb. 40).

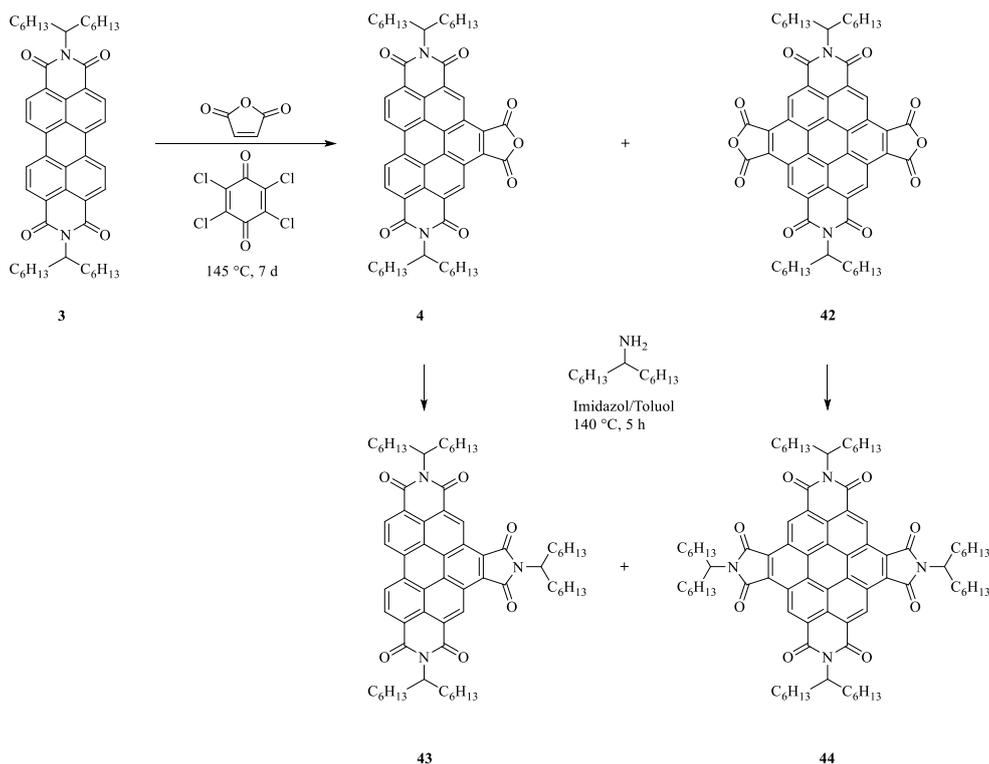


Abb. 59: Synthese der mono- und disubstituierten Bisimide **4** und **42** nach der optimierten Clar-Reaktion und Derivatisierung dieser durch Reaktion mit 1-Hexylheptylamin zu **43** und **44**.

Bezogen auf die Menge an eingesetztem Perylenbisimid **3** konnte auf diese Weise das Coronentetraimid **44** in einer Ausbeute von knapp 8% erhalten werden. Die nun mögliche, vergleichsweise simple Darstellung des Coronenoctacarbonsäuretetraimids **44** in zwei Stufen ausgehend von **3** unterstreicht die Steigerung der Reaktivität der *Diels-Alder-Clar*-Reaktion, welche durch die neuen, optimierten Bedingungen erzielt werden konnte. Abb. 60 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs:

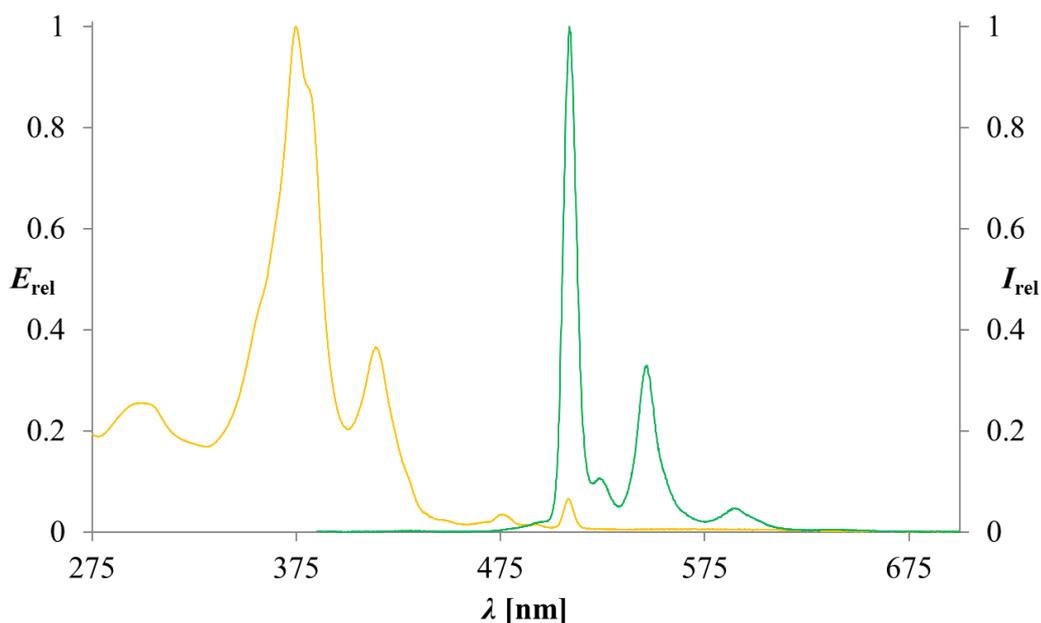


Abb. 60: UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Coronentetraimids **44**.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung entspricht dem des verwandten, literaturbekannten Coronentetraimids^[88] und weist große Ähnlichkeit mit dem des Coronentrisimids **59** auf, das Maximum der dominanten Bande im kurzwelligen Bereich ist hierbei mit 375 nm nur leicht bathochrom verschoben. Die Bande besitzt allerdings im Vergleich eine leichte Schulter hin zum langwelligen Teil des Spektrums. Eine zusätzliche Bande, welche im Absorptionsspektrum von **59** bei 412 nm nur leicht als Schulter zu erkennen war, ist hier wesentlich ausgeprägter mit einem Maximum bei 414 nm. Das Spektrum besitzt auch hier im langwelligeren Teil weitere Banden niedriger Extinktion, welche im Vergleich jedoch noch weiter bathochrom verschoben sind. Hinsichtlich der Struktur der Fluoreszenzemission ähneln sich die beiden Verbindungen ebenfalls stark, wenngleich die Banden im Fluoreszenzspektrum des Tetraimids **44** noch schärfer ausfallen und im Vergleich ca. 15 nm langwellig verschoben sind. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 476 nm beträgt 16% und liegt damit nur wenig höher als die des Trisimids **59**. Das Coronenoctacarbonsäuretetraimid **44** erwies sich ebenfalls als lichtempfindlich, es wurde daher unter Lichtausschluss aufgereinigt und gelagert. Auch hier konnte die Verbindung vollständig charakterisiert werden, dabei zeugt vor allem ein einzelnes, stark tieffeldverschobenes Signal im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums von der erfolgreichen Darstellung des hochsymmetrischen Farbstoffs.

2.2.5 Einfluss zunehmender Substitution mit Carbonsäureimiden auf die spektroskopischen Eigenschaften und Vergleich der synthetisierten Coronenderivate

Eine zunehmende Substitution des Coronengrundgerüst mit Carbonsäureimidgruppen führt generell zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbanden der jeweiligen Verbindungen, wie in Abb. 61 deutlich wird:

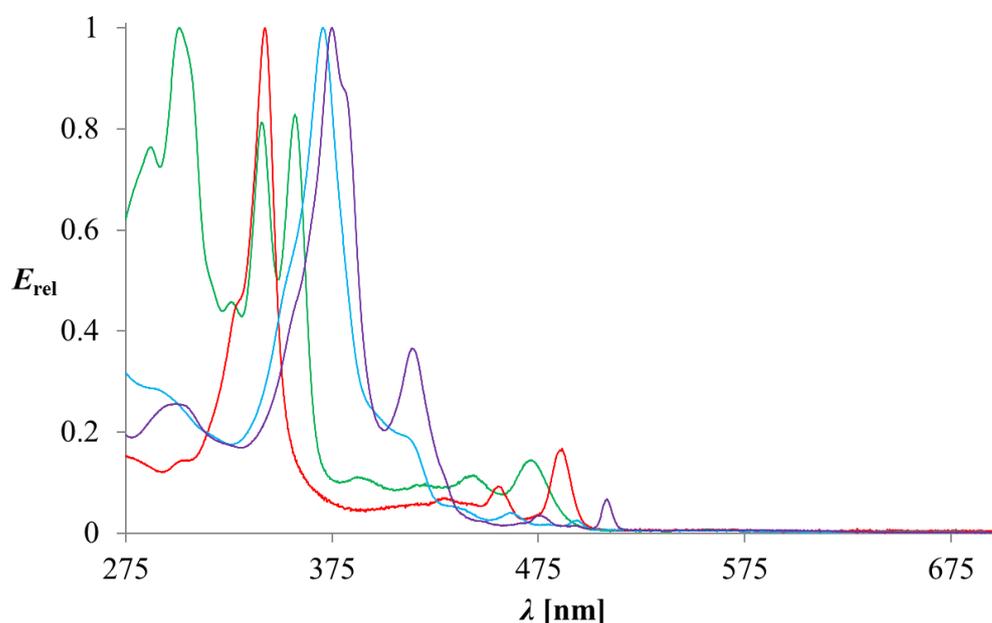


Abb. 61: Vergleich der Absorptionsspektren der mono- und mehrfach substituierten Coronencarbonsäureimide, Monoimid **51** (grün), Bisimid **54** (rot), Trisimid **59** (türkis), Tetraimid **44** (violett).

Hierbei besitzt das Monoimid **51** im Vergleich zu unsubstituiertem Coronen^[88] mehrere Banden mit einem Maximum der dominanten Bande bei 301 nm. Das Bisimid **54** ist durch seine zweite Carbonsäureimidfunktion gegenüber **51** als Chromophor erweitert und besitzt eine höhere Symmetrie, infolgedessen die Verbindung im Spektrum weniger Absorptionsbanden aufweist und das Intensitätsmaximum der kurzwelligen, intensivsten Bande zu 343 nm langwellig verschoben ist. Ist der aromatische Kern wie bei **59** mit drei Carbonsäureimidgruppe substituiert, so führt dies zu einer weiteren Rotverschiebung der Absorptionsbanden, welche allerdings nicht ganz so stark ausfällt wie zwischen Mono- und

Bisimid. Interessanterweise fällt die bathochrome Verschiebung der dominanten, kurzwelligen Bande im Spektrum des Tetraimids **44** im Vergleich zum Trisimid **59** wesentlich geringer aus als die der langwelligeren Banden im Bereich zwischen 450 und 520 nm. Diese Banden besitzen bei den Verbindungen **59** und **44**, welche zusätzliche Sechsringimidgruppen aufweisen, eine wesentlich geringere Intensität als bei den reinen Fünfringimiden **51** und **54**. Eine zunehmende Substitution des aromatischen Grundgerüsts führt hier neben einer Veränderung der optischen Eigenschaften durch die Einführung mehrerer aggregationshemmender Seitenketten auch zu einer Absenkung des Schmelzpunkts. So lassen sich Mono- und Bisimid **51** und **54** als Pulver mit hohen Schmelzpunkten gewinnen, das Trisimid **59** hingegen besitzt eine wachsartige Konsistenz und einen Schmelzpunkt von lediglich 94 °C. Das Tetraimid **44** schließlich wurde als stark viskoses Öl erhalten.

2.2.6 Funktionalisierte Coronenderivate und Darstellung multichromophorer Systeme

Einige der bislang unter 2.2 diskutierten Syntheserouten lassen sich in ähnlicher Form auch zur Darstellung funktionalisierter Coronenderivate heranziehen, welche anschließend mit weiteren, entsprechend funktionalisierten Chromophoren zu neuen, bislang nicht literaturbekannten multichromophoren Systemen umgesetzt werden können.

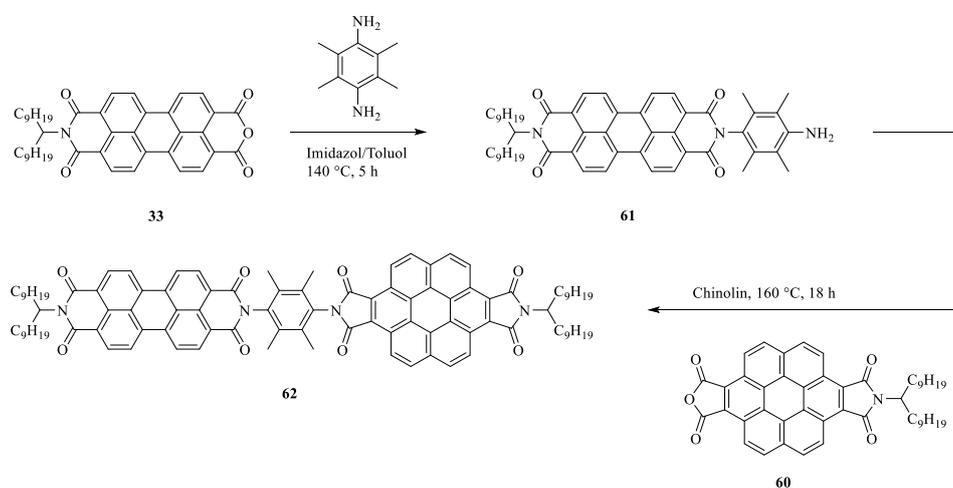


Abb. 62: Syntheseroute zur Darstellung des Coronen-Perylen-Bichromophors **62**.

Der Perylenfarbstoff **61** wird hierfür zunächst durch Reaktion von *S19-MIMA* mit 2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamin in einer Imidazolschmelze mit anschließender salzsaurer Aufarbeitung hergestellt. Wird dabei darauf geachtet, die Reaktion zur Vermeidung möglicher Nebenreaktionen des elektronenreichen Diamins unter Lichtausschluss durchzuführen, so kann **61** in guten Ausbeuten von 81% erhalten werden. Im zweiten Syntheseschritt wird das Produkt nun mit *S19-Coronen-MIMA* **60** (Darstellung analog zu Abb. 55) zum Coronen-Perylen-Bichromophor **62** kondensiert, wonach dieser nach säulenchromatographischer Aufreinigung analysenrein in einer Ausbeute von 45% erhalten werden kann. Hierbei wird die Reaktion in Chinolin an Stelle einer Imidazolschmelze durchgeführt, da die dadurch möglichen höheren Temperaturen sich insbesondere bei der Synthese größerer multichromophorer Systeme als vorteilhaft erwiesen haben. Zur Verminderung der Aggregationstendenz des Farbstoffs **62** wurde zudem für beide Chromophore mit dem Nonyldecylrest eine längere Seitenkette gewählt, welche sich durch eine noch stärkere Löslichkeitssteigerung gegenüber der bislang verwendeten Hexylheptylseitenkette auszeichnet.^[72] Abb. 63 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung.

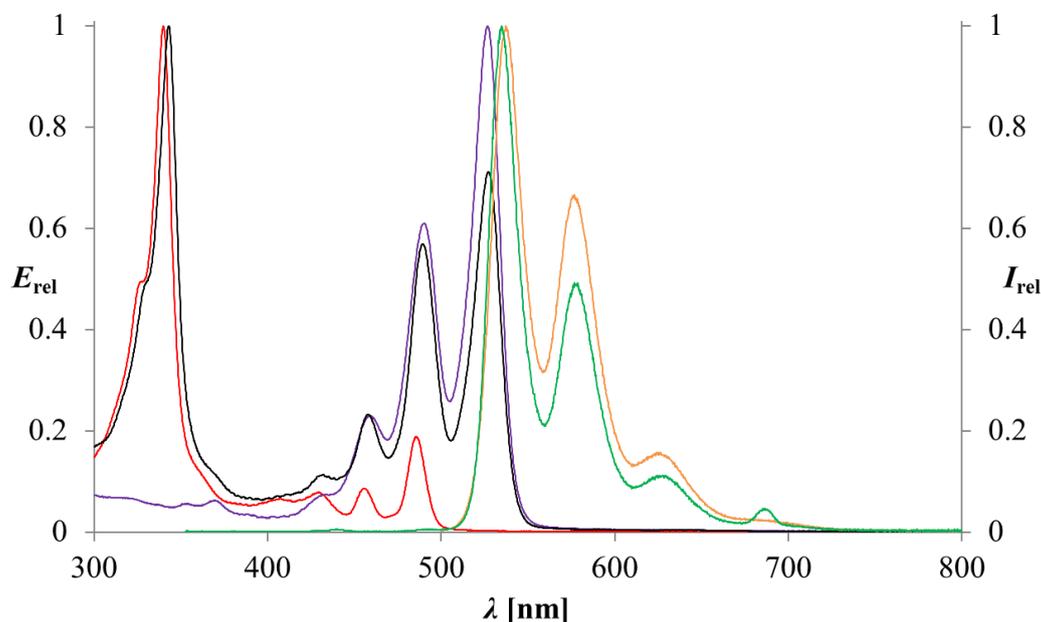


Abb. 63: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Bichromophors **62** im Vergleich zu den Absorptionsspektren der monochromophoren Ausgangssubstanzen **60** (rot) und **61** (violett) sowie dem Fluoreszenzspektrum von **61** (orange).

Wie leicht zu erkennen ist, setzt sich das Absorptionsspektrum des Bichromophors **62** aus den Spektren der einzelnen Chromophore zusammen, welche hier als Spektren der Ausgangsverbindungen **60** und **61** dargestellt sind. Es ist zudem zu erkennen, dass die Umwandlung der Anhydridfunktion von *S19-Coronen-MIMA* hin zur Carbonsäureimidgruppe des Bichromophors wie auch bei den Perylenbisimiden kaum einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Chromophors hat. Der Umstand, dass die kurzwellige Bande des Coronenchromophors gegenüber der Bandenstruktur der Perylenuntereinheit an Intensität gewinnt, ist den unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der beiden Chromophore geschuldet; der Extinktionskoeffizient für die Coronenuntereinheit (abgeleitet von *S13-Coronen-Bisimid 54*, vgl. Kapitel 2.2.2) ist hier mit ca. $121000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ knapp 1.4 mal so hoch wie der des Perylenchromophors mit $87700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Hinsichtlich der Fluoreszenzemission zeichnet sich der Bichromophor **62** durch eine effiziente FRET-Aktivität aus, bei Anregung des kurzwelligen Coronenchromophors werden lediglich die Emissionsbanden der Perylenuntereinheit detektiert. Da deren Absorptionsbanden mit den langwelligeren Banden der Coronenuntereinheit überlappen, wurde hierfür bei der dominanten Absorptionsbande bei 343 nm angeregt. Dies hat allerdings zur Folge, dass das Fluoreszenzspektrum ein zusätzliches Signal mit einem Maximum bei 686 nm aufweist, welches durch Beugungseffekte am Gitter des Monochromators des verwendeten Spektrometers bei doppelter Anregungswellenlänge zustande kommt; dieses Artefakt muss daher vernachlässigt werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt darum leicht unter den hier ermittelten 79%.

Über die unter 2.2.3 in Abb. 57 dargestellte Syntheseroute ist theoretisch auch der Zugang zu noch größeren mutichromophoren Systemen mit drei unterschiedlichen Chromophoren möglich. Für die zielgerichtete Verknüpfung der einzelnen Chromophore miteinander ist eine Derivatisierung der zentralen Coronenuntereinheit mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen denkbar, welche in zwei Stufen mit den beiden weiteren, jeweils komplementär funktionalisierten Chromophoren zum entsprechenden Trichromophor umgesetzt werden. Aufgrund der Größe des dabei entstehenden bichromophoren Intermediats im Verhältnis zu seiner funktionellen Gruppe und der damit einher gehenden verringerten Reaktivität bietet es sich an, zur Verknüpfung der Untereinheiten Reaktionen zu wählen, die zum einen zuverlässig hohe Ausbeuten liefern, zum anderen sollten diese natürlich hinsichtlich der Reaktionsbedingungen orthogonal zueinander stehen. Zwei geeignete Reaktionen hierfür sind

zum einen die Kondensationsreaktion eines Amins mit einer Anhydridfunktion, wie sie bereits mehrfach in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurde, zum anderen die metallorganische Kupplungsreaktion nach *Suzuki*, welche eine Verknüpfung von Arylhalogeniden mit Organoboranen erlaubt.^[91] Beide Reaktionstypen werden häufig in der Literatur zur Verknüpfung entsprechend designter Substrate genannt und liefern die entsprechenden Kupplungsprodukte in guten Ausbeuten. Ein weiterer wichtiger Vorteil beider Verknüpfungsarten ist, dass sich über diese Reaktionen eine feste Orientierung der so verbundenen Chromophore zueinander realisieren lässt, da die hier eingesetzten Aromaten als starre Spacerfragmente fungieren. Um die spektroskopischen Eigenschaften eines trichromophoren Systems mit drei unterschiedlichen Chromophoren und potentielle Energieübertragung zwischen diesen gut untersuchen zu können, ist es weiterhin von Vorteil, wenn die Absorptionsbanden der einzelnen chromophoren Untereinheiten sich möglichst wenig überlappen. Passende Chromophore stellen neben den hier behandelten Coronenderivaten die Perylenfarbstoffe dar, welche sich unter anderem nach den in Kapitel 2.1.3 bereits diskutierten Methoden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften gezielt modifizieren lassen. Zur Synthese eines solchen Trichromophors wurde daher zunächst ein bifunktionelles Coronenderivat als kurzweilige zentrale Untereinheit über die in Abb. 64 gezeigte Route synthetisiert.

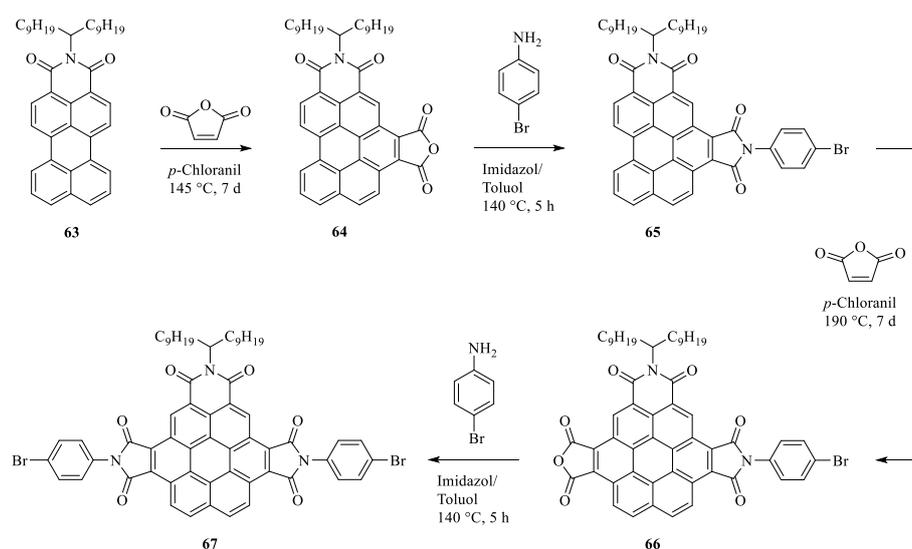


Abb. 64: Syntheseroute zur Darstellung eines Coronenderivates mit zwei orthogonalen funktionellen Gruppen.

Die Ausgangsverbindung **63** (*S19-MIM*) lässt sich analog zur Darstellung von *S13-MIM* durch Umsetzung von *S19-MIMA* **33** mit einer Mischung aus Kupferpulver und Kupfer(I)-Chlorid in 3-Picolin darstellen.^[90] Das Benzoperylenderivat **64**, das durch *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter optimierten Bedingungen in einer Ausbeute von 98% erhalten werden kann, wird anschließend mit 4-Bromanilin weiter in einer Ausbeute von 74% zum Bisimid **65** derivatisiert. Dieses reagiert in einer zweiten *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter ebenfalls optimierten Bedingungen zum entsprechenden Coronenbisimid-Monoanhydrid **66**. Wie auch schon bei der Darstellung der strukturell verwandten Coronenverbindung **58** ist die Reaktivität des Edukts durch die elektronenziehenden Carbonsäureimidgruppen stark herabgesetzt, was sich in einer Ausbeute von lediglich 15% niederschlägt. Auch musste hier die Reaktionstemperatur für eine ausreichende Solvataion des Edukts in der Maleinsäureschmelze auf 190 °C erhöht werden. Das auf diese Weise erhaltene bifunktionelle Coronenderivat **66** erwies sich trotz seiner ausgedehnten verzweigten Seitenkette als noch schwerer löslich und lies sich nur durch eine Mischung aus Chloroform und Eisessig für eine säulenchromatographische Aufreinigung ausreichend in Lösung bringen. Durch nochmalige Kondensationsreaktion mit 4-Bromanilin lässt sich daraus das Trisimid **67** darstellen, welches potenziell über zweifache *Suzuki*-Kupplung zu neuen symmetrischen multichromophoren Systemen umgesetzt werden kann. **66** sollte nun weiter mit dem Farbstoff **61** umgesetzt werden, der scharfe Absorptionsbanden im mittleren Bereich des sichtbaren Teils des elektromagnetischen Spektrums besitzt.

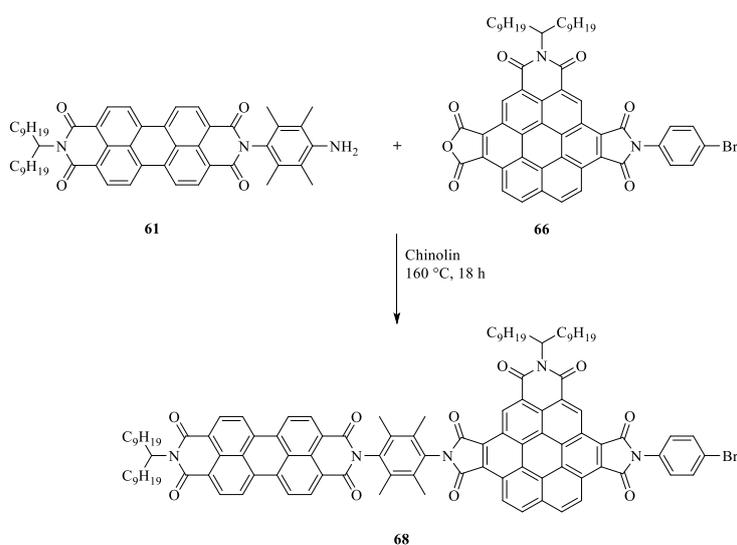
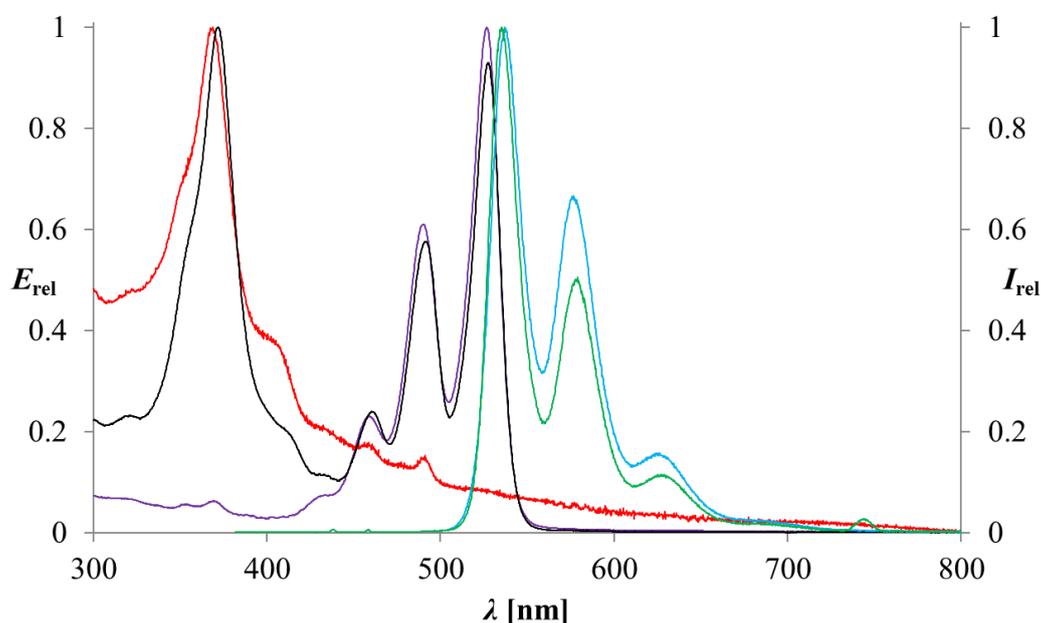


Abb. 65: Synthese des funktionalisierten Bichromophors **68**.

Diese Perylenverbindung kann wie bereits in Abb. 62 gezeigt über Reaktion von *S19-MIMA* mit 2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamin synthetisiert werden. Die Kondensationsreaktion der beiden monochromophoren Substrate **66** und **61** in Chinolin (Abb. 65) liefert anschließend den Bichromophor **68** in einer Ausbeute von 14%. Diese vergleichsweise mäßige Ausbeute ist möglicherweise auf die geringe Löslichkeit des Coronenderivats zurückzuführen. Der Bichromophor **68** selbst erwies sich als gut löslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln. Abb. 66 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung.



*Abb. 66: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Bichromophors **68** im Vergleich zu den Absorptionsspektren der monochromophoren Ausgangssubstanzen **66** (rot) und **61** (violett) sowie dem Fluoreszenzspektrum von **61** (türkis).*

Das Absorptionsspektrum des Bichromophors **68** setzt sich wie zu erwarten aus den Absorptionsspektren der monochromophoren Untereinheiten zusammen. Die grobe Linienführung des Absorptionsspektrums von **66** kann auf die generell geringe Löslichkeit dieser Verbindung zurückgeführt werden. Prinzipiell sind jedoch alle Absorptionsbanden gut zu erkennen und treten im Vergleich zu denen des Bichromophors bei fast identischen Wellenlängen auf. Auch bei dieser Verbindung kann ein effizienter FRET-Prozess bei Anregung der kurzwelligen Coronenuntereinheit auf den langwelligeren Perylenchromophor festgestellt werden. Bei Anregung des Farbstoffs bei 372 nm werden ausschließlich die

Fluoreszenzbanden der Peryleneinheit beobachtet. Durch die im Zusammenhang mit dem Fluoreszenzspektrum von **62** bereits diskutierten Beugungseffekte ist auch im Fluoreszenzspektrum von **68** ein Artefakt bei doppelter Anregungswellenlänge zu beobachten, die aus dem Spektrum ermittelte Fluoreszenzquantenausbeute von 73% liegt daher leicht über dem tatsächlichen Wert, zeugt allerdings dennoch von einem effizienten FRET-Übertrag.

Der Bichromophor **68** sollte nun mit einem weiteren, langwellig absorbierenden Chromophor über die *Suzuki*-Kupplung zum entsprechenden Trichromophor umgesetzt werden. Hierfür eignen sich insbesondere die unter 2.1.3.2 diskutierten Phenylimidazolo-substituierten Perylenderivate (*OBISIM*-Derivate), da diese eine ausreichend bathochrome Verschiebung ihrer Absorptionsbanden sowie eine hohe Stabilität und Fluoreszenzquantenausbeute aufweisen.^[27,75] Der Farbstoff *S13-OBISIM-MIMA-a* **35a** lässt sich leicht in zwei Stufen mit einem Borsäurepinakolester als funktioneller Gruppe ausstatten (Abb. 67).

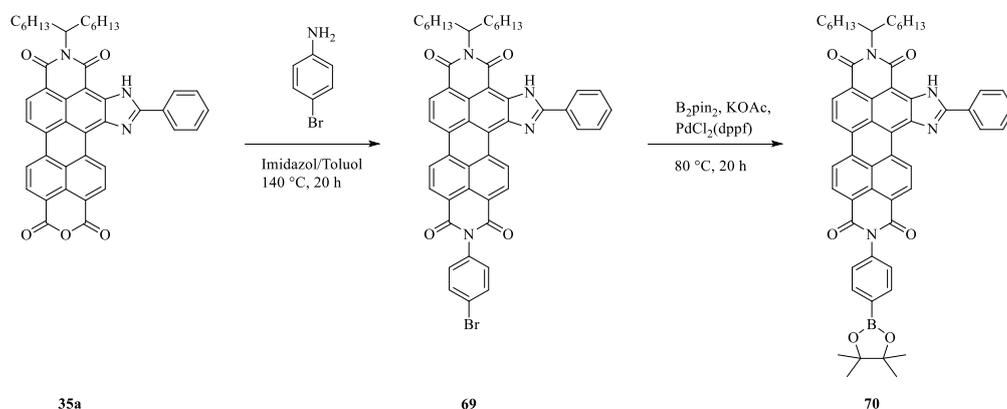


Abb. 67: Synthese eines *OBISIM*-Farbstoffs mit einem Borsäurepinakolester als funktioneller Gruppe für den anschließenden Einsatz in einer *Suzuki*-Kupplung.

Da die Funktionalisierung des unsymmetrisch substituierten Perylenbisimids ausschließlich am Stickstoff der Carbonsäureimidgruppe stattfindet, bleiben die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung im Vergleich zu entsprechend symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen wie **5** erhalten, da, wie quantenmechanische Rechnungen zeigen, an diesen Stickstoffen eine Knotenebene vorliegt.^[23] Die Kondensationsreaktion von **35a** mit 4-Bromanilin verläuft glatt und liefert nach säulenchromatographischer Aufreinigung das

Perylenbisimid **69** analysenrein in guter Ausbeute von 66%. Über anschließende *Miyaura-Borylierung*^[92] lässt sich dieses quantitativ zum entsprechenden Organoboran **70** derivatisieren. Im finalen Syntheseschritt wurde nun **70** mit dem Bichromophor **68** unter *Suzuki*-Bedingungen umgesetzt (Abb. 68).

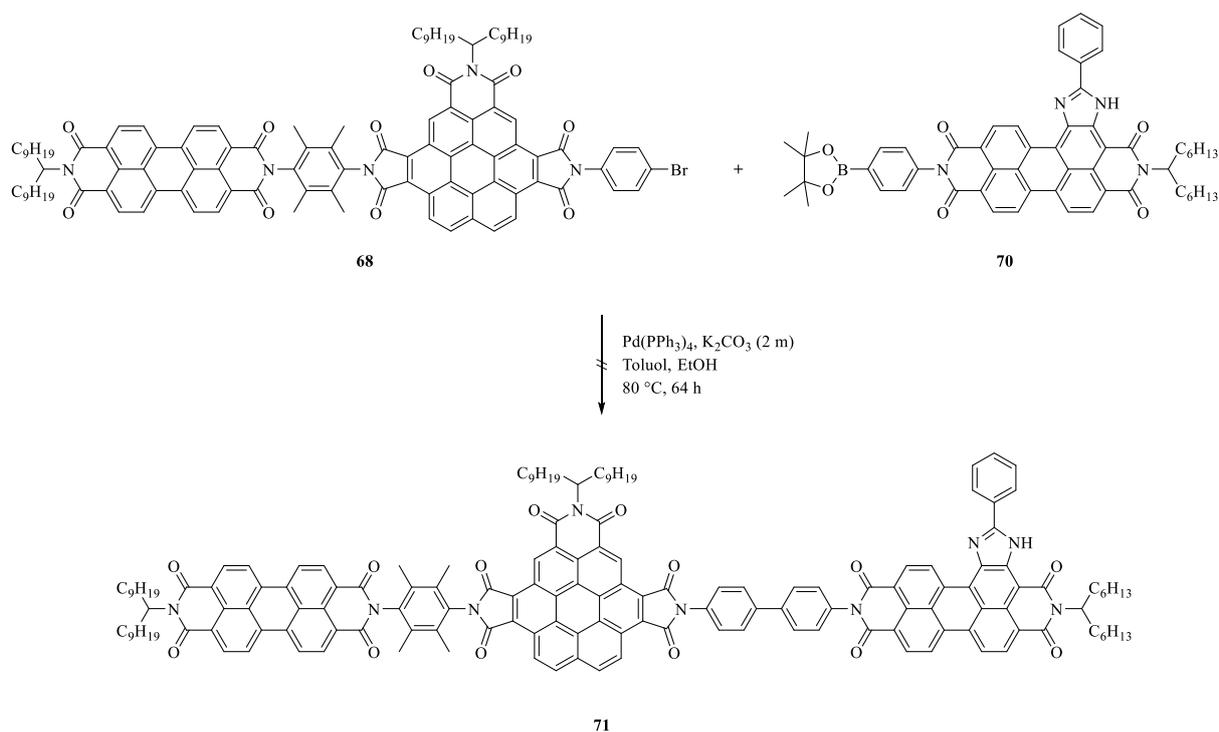


Abb. 68: Versuch zur Suzuki-Kupplung der Farbstoffe **68** und **70** zum Trichromophor **71**.

Jedoch konnte auch nach einer Reaktionszeit von 64 Stunden unter Argon-Schutzgas keine Produktbildung mittels MALDI-ToF in der Reaktionslösung festgestellt werden. Auch nach Aufarbeitung sowie säulenchromatographischer Aufreinigung des Ansatzes lieferten weder MALDI-ToF noch Dünnschichtchromatographie Anhaltspunkte für eine erfolgreiche Synthese bzw. das Vorhandensein des Trichromophors im Rohprodukt oder den einzelnen Fraktionen. Der Bichromophor **68** als Edukt konnte nach der Umsetzung mittels MALDI-ToF ebenfalls nicht mehr gefunden werden, Signale bei entsprechend niedrigeren Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen deuten allerdings auf eine erfolgreiche Bildung der Palladiumspezies während der Reaktion hin. Es ist daher wahrscheinlich, dass hier durch das Verhältnis der Größe des Bichromophors zu seiner funktionellen Gruppe dessen Reaktivität noch weiter abgesenkt wird als bereits eingangs vermutet wurde. Insbesondere in diesem Fall erwies es sich zudem als schwierig, die optimale Menge an Lösungsmittel für eine erfolgreiche

Umsetzung zu finden. Wird zu wenig Lösungsmittel verwendet, neigen insbesondere große Moleküle wie der hier eingesetzte Bichromophor zur Aggregation, was ein Inkontakttreten mit dem Reaktionspartner erschwert. Wird hingegen zu viel Lösungsmittel verwendet, ist die Lösung zu verdünnt, was den gleichen Effekt hat.

2.3 Synthese von Perylen-basierten multichromophoren Systemen

2.3.1 Synthese von bifunktionellen Perylenfarbstoffen für die Darstellung Perylen-basierter Trichromophore

2.3.1.1 Synthese von bifunktionellen Perylenfarbstoffen mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen für die Darstellung Perylen-basierter Trichromophore mit drei unterschiedlichen Chromophoren

Das unter Kapitel 2.2.6 erarbeitete Konzept für die Darstellung von Trichromophoren mit drei unterschiedlichen monochromophoren Untereinheiten kann ebenso auf rein Perylen-basierte Systeme übertragen werden. Hierbei wird an Stelle eines bifunktionellen Coronenderivats wie **66** als zentraler Untereinheit ein entsprechend funktionalisiertes Benzoperylenderivat eingesetzt, welches ebenfalls im kurzwelligen Teil des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums absorbiert. Abb. 69 zeigt die Synthese dieser Verbindung.

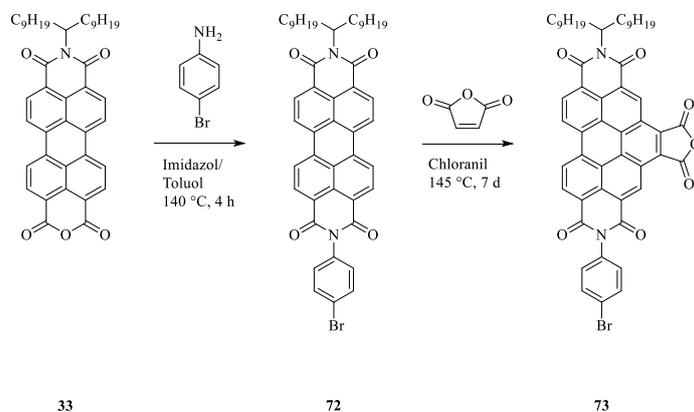


Abb. 69: Synthese eines Benzoperylenderivats mit zwei orthogonalen funktionellen Gruppen.

Durch *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter den im Rahmen dieser Arbeit neu gefundenen, optimierten Bedingungen ist nun auch die Darstellung unsymmetrisch substituierter Benzoperylenderivate in moderaten bis guten Ausbeuten möglich. Die Kondensationsreaktion von *S19-MIMA* **33** mit 4-Bromanilin verläuft glatt, das Perylenbisimid **72** kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 72% erhalten werden. Die *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter optimierten Bedingungen liefert anschließend den

bifunktionellen Benzoperylenfarbstoff **73** in einer Ausbeute von 38%. Eine Bildung des entsprechenden zweifach substituierten Coronenderivats konnte hierbei nicht festgestellt werden. Über Kondensationsreaktion von **73** mit dem Amin **74**, das analog zum Perylenbisimid **61** durch Umsetzung von *S13-MIMA* **31** mit 2,3,5,6-Tetramethylphenyldiamin in einer Imidazolschmelze gewonnen werden kann (vgl. Abb. 62), gelingt die Synthese des Bichromophors **75** (Abb. 70).

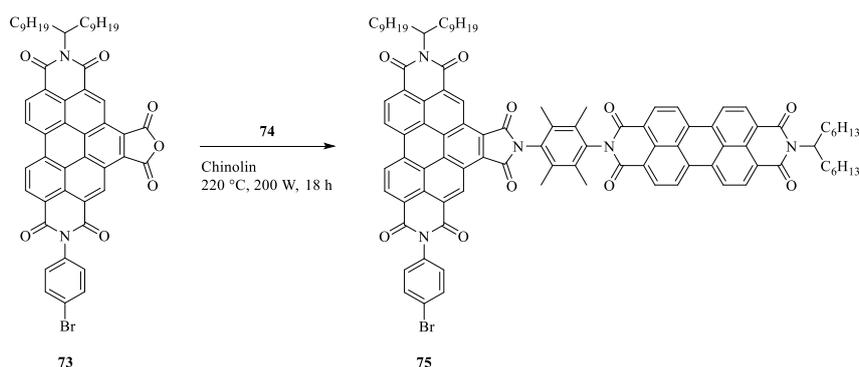


Abb. 70: Synthese des funktionalisierten Bichromophors **75**.

Die Reaktion wurde in einem Synthese-Mikrowellengerät bei hoher Temperatur von 220 °C durchgeführt, nach salzsaurer Aufarbeitung sowie mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **75** in guter Ausbeute von 66% erhalten werden. Der Bichromophor zeigt eine gute Löslichkeit in Chloroform und Toluol. Sein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (Abb. 71) entspricht dem ähnlicher Benzoperylen-Perylen-Bichromophore wie z. B. des Fluoreszenzstandards *C25*^[29] oder strukturell noch näher verwandter Farbstoffe, wie sie beispielweise von A. Walter^[93] synthetisiert wurden, da wie bereits erwähnt Substituenten am Imidstickstoff keinen nennenswerten Einfluss auf die optischen Eigenschaften ausüben.^[23] Das Absorptionsspektrum setzt sich wie erwartet additiv aus den Spektren des Benzoperylen- und des Perylenchromophors zusammen, einzig die kurzwellige Bande der Benzoperylentrissimiduntereinheit fällt schmaler aus und ist um knapp 40 nm bathochrom verschoben. Bei Anregung des Benzoperylenchromophors bei 437 nm erfolgt *Förster Resonanz Energie Transfer* der Anregungsenergie auf den Perylenchromophor, sodass lediglich sehr geringe Anteile der Eigenfluoreszenz der Benzoperyleneinheit mit einem Maximum bei 484 nm beobachtet werden können.

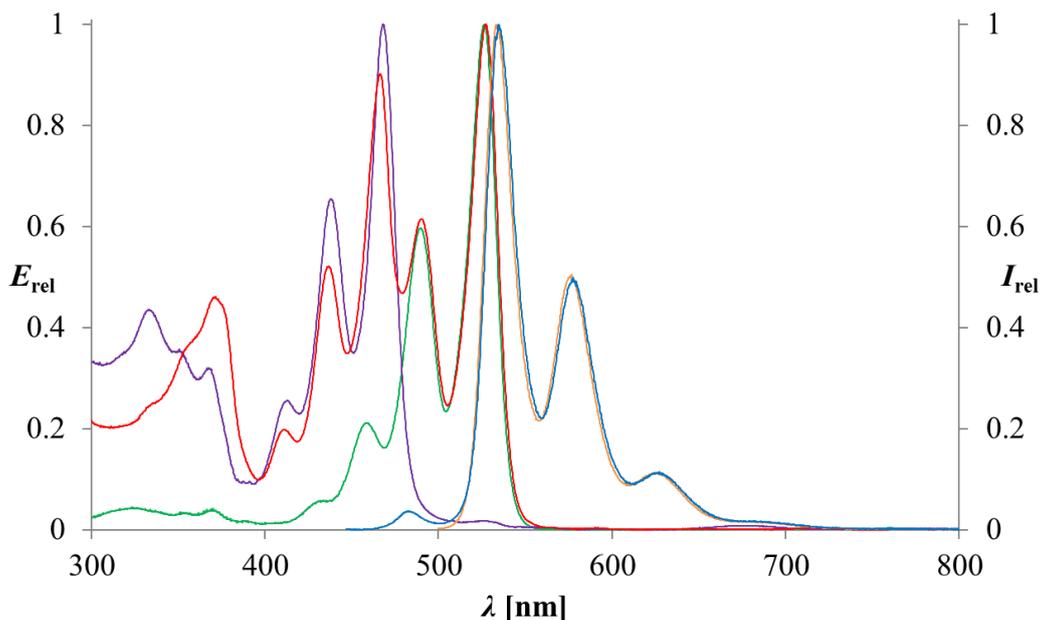


Abb. 71: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (blau) des Bichromophors **75** im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts **73** (violett) sowie dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (orange) von S13-Perylenbisimid **3**.

Der Hauptanteil der Fluoreszenzemission besteht hingegen aus der Bandenstruktur der Peryleneinheit, die Fluoreszenzbanden verhalten sich dabei spiegelbildlich zu deren Absorptionsbanden. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei dieser Anregungswellenlänge beträgt 77% und zeugt damit von einem effizienten FRET-Prozess.

Der Bichromophor **75** kann nun über *Suzuki*-Kupplung mit weiteren Chromophoren verknüpft werden, welche eine Boronsäure oder ein Organoboran wie z. B. einen Boronsäurepinakolester als funktionelle Gruppe tragen. Er wurde daher analog zu Abb. 68 mit dem *OBISIM*-Farbstoff **70** zum entsprechenden Trichromophor **76** umgesetzt (Abb. 72).

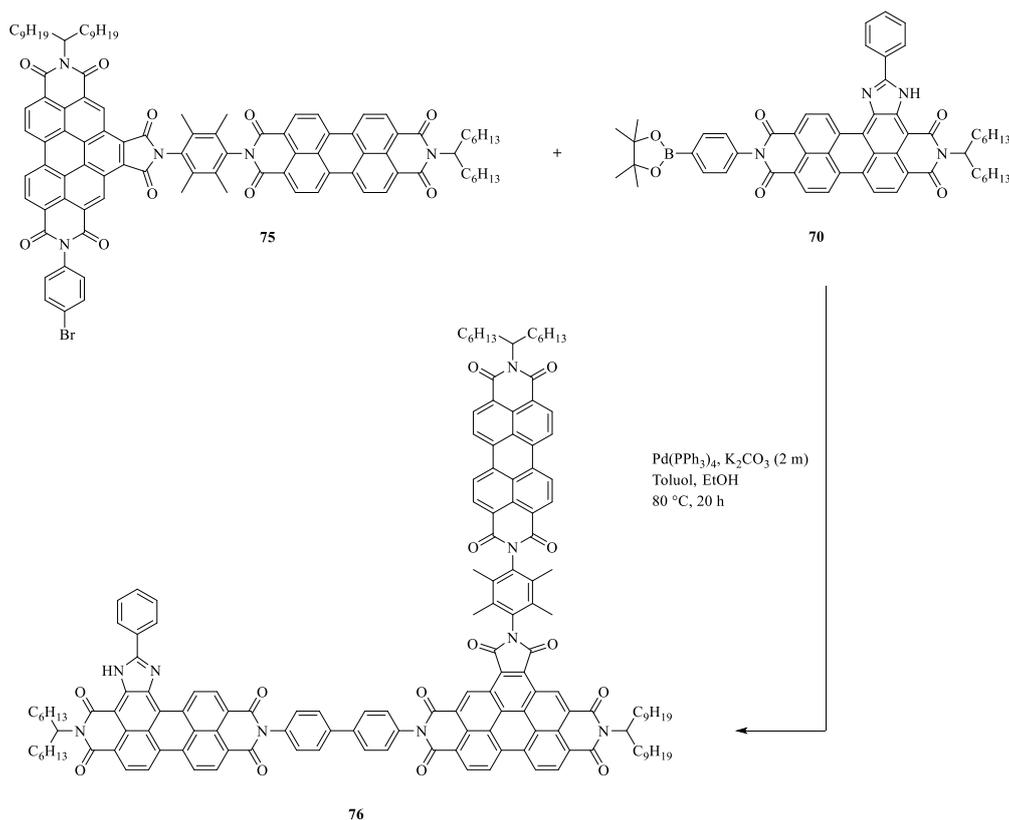


Abb. 72: Synthese des Trichromophors **76** über Suzuki-Kupplung der Farbstoffe **75** und **70**.

Nach Aufarbeitung des Ansatzes und mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung gelang die Isolierung eines dunkelroten Feststoffes, der im MALDI-ToF-Spektrum ein Signal bei der Molekülmasse des Trichromophors **76** zeigt. Es konnten insgesamt 1.7 mg an Material gewonnen werden, was einer Ausbeute von 3% entspricht. Es gelang daher nicht, ein aussagekräftiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung zu erhalten. Das Produkt zeigt jedoch im DC nur einen, wenn auch relativ breiten Spot, weiterhin liefern die optischen Eigenschaften der Verbindung starke Anzeichen dafür, dass es sich bei der isolierten Verbindung tatsächlich um den Trichromophor **76** handelt, wie Abb. 73 zeigt. Dargestellt ist das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Trichromophors **76** im Vergleich zu den Absorptionsspektren von *S13-Benzoperylene-Trisimid* **43**, *S13-Perylenbisimid* **3** sowie dem langwellig absorbierenden Edukt **70**, welche beispielhaft für die Absorptionsspektren der einzelnen monochromophoren Untereinheiten stehen. Zusätzlich ist das Fluoreszenzspektrum von **70** abgebildet. Es lässt sich leicht erkennen, wie sich das Absorptionsspektrum des Trichromophors **76** aus den Absorptionsspektren der einzelnen chromophoren Untereinheiten additiv zusammensetzt.

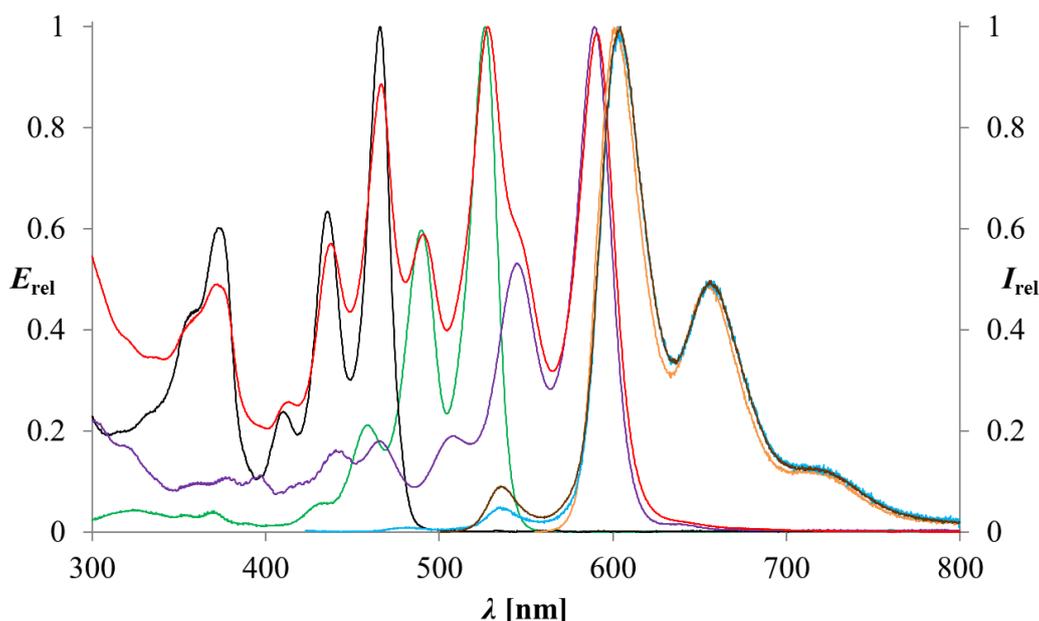


Abb. 73: Absorptionsspektrum (rot) sowie Fluoreszenzspektren bei 413 nm (türkis) und 491 nm (braun) des Trichromophors **76** im Vergleich zu den Absorptionsspektren der Verbindungen **43** (schwarz) und **3** (grün) sowie dem Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (orange) des OBISIM-Derivats **70**.

Es entspricht damit im Wesentlichen dem Absorptionsspektrum des bichromophoren Edukts **75** (vgl. Abb. 71), nur dass dieses hier im langwelligen Teil durch die typischen Absorptionsbanden der monosubstituierten OBISIM-Farbstoffe zusätzlich erweitert ist. Besonders deutlich wird dies anhand einer Schulter der intensivsten Absorptionsbande im Spektrum von **76** mit einem Maximum bei 528 nm. Die Fluoreszenzbande bei Anregung der zentralen Benzoperyleneinheit bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 413$ nm entspricht strukturell fast gänzlich der Fluoreszenzemission der monosubstituierten OBISIM-Farbstoffe, wie aus dem Vergleich mit den Fluoreszenzbanden des Edukts **70** ersichtlich ist. Interessanterweise lässt sich auch ein verschwindend geringer Anteil an Eigenfluoreszenz der Benzoperyleneinheit bei 482 nm sowie ein leicht höherer, aber immer noch geringer Anteil an Fluoreszenz des Perylenchromophors bei 535 nm in der Bandenstruktur der Fluoreszenzemission wiederfinden. Da bei $\lambda_{\text{exc}} = 413$ nm fast ausschließlich der Benzoperylenchromophor angeregt wird, findet also ein FRET-Übertrag der Anregungsenergie auf beide langwellige Chromophore statt. In diesem Zusammenhang sind entsprechend der Gleichung (II) für die Geschwindigkeitskonstante k_T des Prozesses insbesondere der Abstand der Dipolmomente der chromophoren Untereinheiten (R) sowie die Orientierung der Dipolmomente zueinander (κ^2) interessant (vgl. Kapitel 1.4).

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

Der Orientierungsparameter κ^2 wird weiterhin durch Gleichung (IV) beschrieben (vgl. Abb. 7).

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

Es wird deutlich, dass ein optimaler Energietransfer bei paralleler Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der einzelnen Chromophore auftritt, wohingegen ein solcher bei Orthogonalität der Dipolmomente gleich null sein sollte. Der Winkel θ_T ist dabei definiert als Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten, θ_D und θ_A als Winkel zwischen dem jeweiligen Übergangsdipolmoment und dem Vektor zwischen Donor und Akzeptor. Im Hinblick auf den Trichromophor **76** sollte daher keine Energieübertragung von der Benzoperyleneinheit auf den längerwelligen Perylenchromophor möglich sein. Neuere Ergebnisse zeigen jedoch, dass auch in multichromophoren Systemen mit fest arretierter Orthogonalität der Dipolmomente zueinander FRET-Prozesse mit einer Effizienz von nahezu 100% möglich sind.^[32] Hierbei wird davon ausgegangen, dass wahrscheinlich vibratorische Effekte zu einem zeitlich-periodischen Verlust der Orthogonalität führen, wodurch $\kappa^2 \neq 0$ wird und damit ein FRET-Übertrag möglich wird. Die Orientierung der monochromophoren Untereinheiten zueinander im Trichromophor **76** liefert also keinen Hinweis auf die Energieübertragungswege im Molekül. Hinsichtlich des Abstands der Zentren der dipolaren Übergangsmomente, der bei der FRET-Rate entsprechend Gleichung (II) mit der sechsten Potenz eingeht, sollte aufgrund der kürzeren Distanz der FRET-Übertrag von der Benzoperyleneinheit auf den Perylenchromophor gegenüber dem Übertrag der Anregungsenergie auf den langwelligen *OBISIM*-Chromophor bevorzugt sein. Im Endeffekt zeigen jedoch die langwelligen Fluoreszenzbanden sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten, dass in diesem System bei Anregung der kurzwelligen Benzoperyleneinheit der Hauptanteil der Anregungsenergie über Relaxation des *OBISIM*-Chromophors unter Fluoreszenzemission abfließt. Ob diese dabei aufgrund der kürzeren Distanz zunächst zum Großteil auf den Perylenchromophor und erst anschließend auf den *OBISIM*-Chromophor übertragen wird, oder ob der direkte FRET-Übertrag auf den *OBISIM*-Chromophor aufgrund der günstigeren Orientierung der Übergangsdipolmomente bevorzugt ist, konnte an dieser Stelle nicht

abschließend geklärt werden. Bei Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm zeigt sich in der Struktur der Fluoreszenzbanden ein im Verhältnis zur langwelligen *OBISIM*-Fluoreszenz höherer Anteil an Eigenfluoreszenz des Perylenchromophors als bei Anregung der zentralen Benzoperyleneinheit. Der Anteil an Eigenfluoreszenz der Chromophore in beiden bislang diskutierten Fluoreszenzspektren des Trichromophors kommt hierbei durch den Abstand der Chromophore zustande. Dieses Phänomen der dualen Fluoreszenz ist damit, wie u. a. neuere Ergebnisse von *C. Dietl* zeigen, ein Beleg für die Abstandsabhängigkeit des *Förster Resonanz Energie Transfers*.^[94] Aufgrund des vergleichsweise großen Abstands zwischen Perylen- und *OBISIM*-Chromophor ist daher auch der Anteil an Eigenfluoreszenz der Peryleneinheit in den Fluoreszenzspektren deutlich sichtbar. Schlussendlich zeigen die diskutierten Effekte in jedem Fall, dass es sich bei **76** tatsächlich um den in Abb. 72 dargestellten Trichromophor handeln muss; ein entsprechender FRET-Übertrag, und vor allem die dominante *OBISIM*-Fluoreszenz bei kurzwelliger Anregung, würden in einem Gemisch aus mono- oder bichromophoren Edukten oder Nebenprodukten in stark verdünnter Lösung, wie sie bei der Aufnahme der Spektren vorlag, nicht auftreten.

Der Bichromophor **75** lässt sich in der Theorie über *Suzuki*-Kupplung auch mit weiteren, entsprechend borylierten Chromophoren verknüpfen. Interessant erscheinen dabei vor allem die mono- und disubstituierten *OBISIM*-Benzoperylenfarbstoffe **46** und **48**, welche eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aufweisen und mit denen die Synthese eines Trichromophors denkbar erscheint, bei dem beide äußeren Chromophore eine orthogonale Orientierung ihrer Übergangsdipolmomente gegenüber der zentralen Benzoperyleneinheit aufweisen (vgl. Kapitel 2.1.3.4). Insbesondere der langwellige, zweifach substituierte Farbstoff **48** ist in dieser Hinsicht aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften interessant. Da dieser jedoch aufwendiger darzustellen ist als **46**, eine gewisse Lichtempfindlichkeit aufweist und zudem die Verknüpfung bei der Synthese von **76** nur in äußerst geringer Ausbeute gelang, sollte zunächst der Farbstoff **46** entsprechend funktionalisiert und mit dem Bichromophor **75** gekuppelt werden, um die Möglichkeit einer erfolgreichen Verknüpfung dieser sterisch anspruchsvollen Verbindungen zu verifizieren. Diese Funktionalisierung ist in Abb. 74 gezeigt.

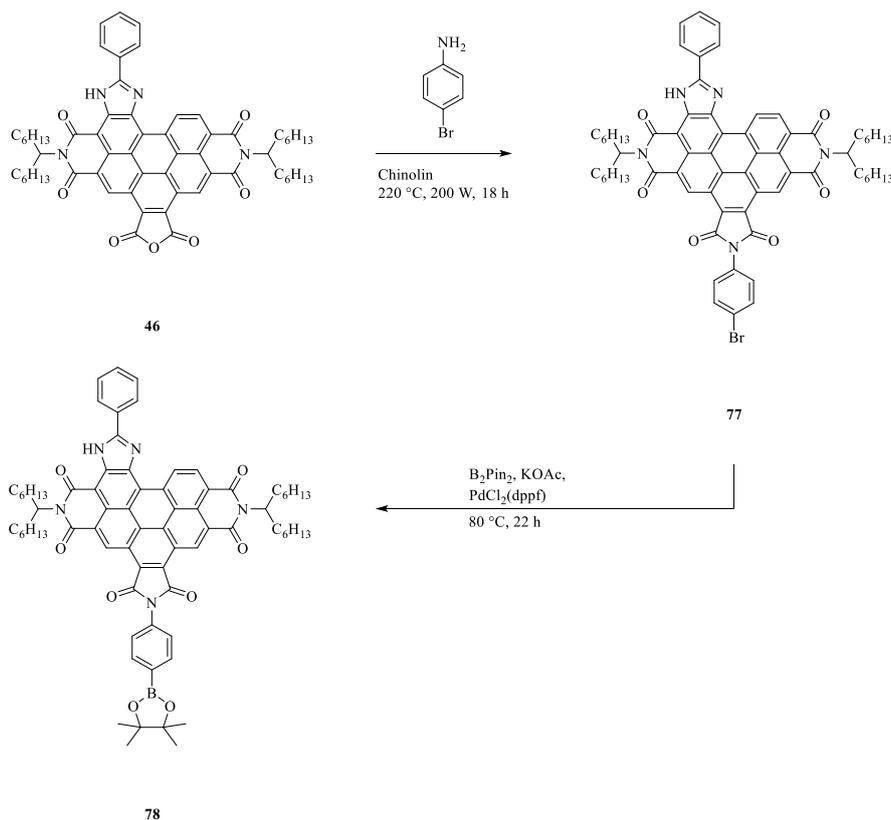


Abb. 74: Synthese eines OBISIM-Benzoperylen-Farbstoffs mit einem Borsäurepinakolester als funktioneller Gruppe für den anschließenden Einsatz in einer Suzuki-Kupplung.

Die Umsetzung von **46** mit 4-Bromanilin zum Trisimid **77** in einer Synthesemikrowellenapparatur gelingt quantitativ in einer Ausbeute von 94%, die anschließende Miyaura-Borylierung liefert den OBISIM-Benzoperylenfarbstoff **78** in einer Ausbeute von 45%. Dieser wurde nun unter Suzuki-Bedingungen mit dem Bichromophor **75** umgesetzt (Abb. 75). Dabei konnte auch nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden unter Argon-Schutzgas keine erfolgreiche Produktbildung mittels MALDI-ToF beobachtet werden, die Reaktion wurde daher abgebrochen. Nach Aufarbeitung des Ansatzes sowie säulenchromatographischer Aufreinigung konnte ebenfalls weder im Rohprodukt noch in den einzelnen Fraktionen der Trichromophor **79** über MALDI-ToF oder DC nachgewiesen werden. Auch der Bichromophor **75** als Ausgangsmaterial konnte nicht mehr im MALDI-ToF-Spektrum nachgewiesen werden, es konnten jedoch Signale gefunden werden, die auf eine Abspaltung des Bromatoms infolge Insertion des Palladiumkatalysators mit anschließender Reaktion mit der Base hindeuten.

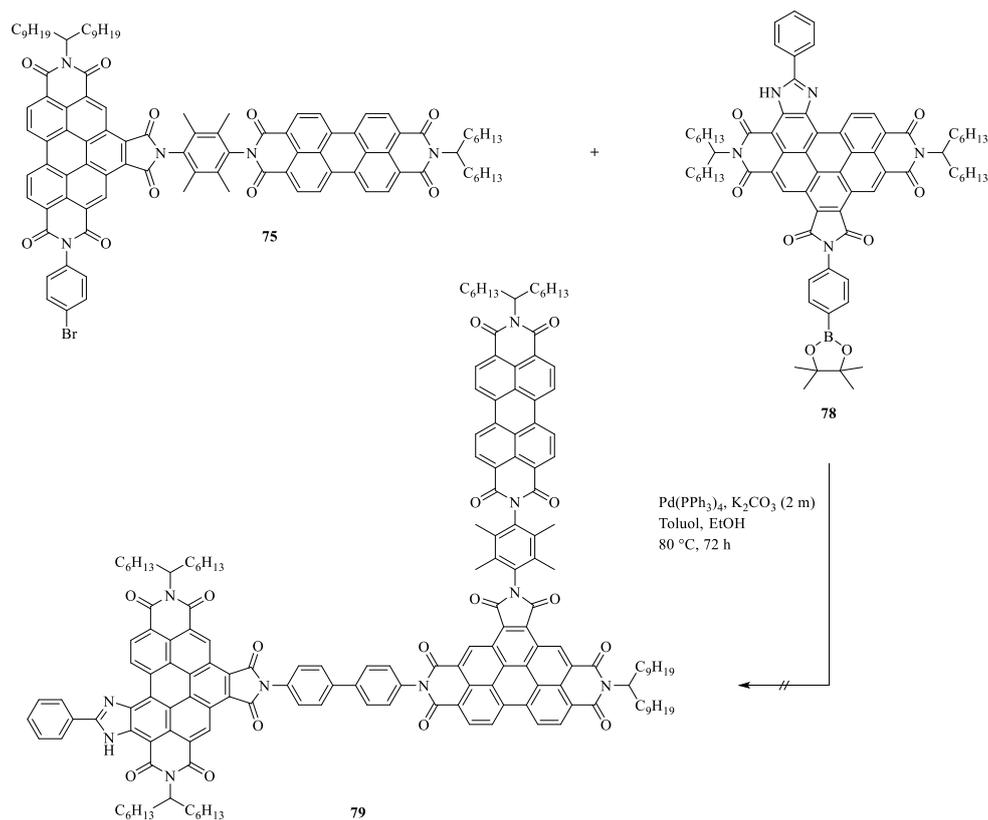


Abb. 75: Versuch zur Suzuki-Kupplung der Farbstoffe **75** und **78** zum Trichromophor **79**.

Wie auch bei den vorherigen Versuchen zur Synthese größerer multichromophorer Systeme unter *Suzuki*-Bedingungen verläuft also die Kupplung, vermutlich aufgrund der Größe der Edukte im Verhältnis zu ihren funktionellen Gruppen, erheblich langsamer als erwartet. Dies zeigt sich vor allem im Vergleich zu den moderaten Reaktionszeiten und entsprechenden Ausbeuten bei der Synthese entsprechender Verbindungen mit lediglich zwei Perylen-basierten chromophoren Untereinheiten.

Um diese Annahme zu untermauern, sollten daher weitere Syntheserouten zur Darstellung ähnlicher perylenbasierter Trichromophore mit drei unterschiedlichen chromophoren Untereinheiten entwickelt werden. Da sich vor allem die Verknüpfung zum entsprechenden Trichromophor im finalen Syntheseschritt als schwierig erwies, sollte sie an dieser Stelle ebenfalls über Kondensationsreaktion erfolgen; diese Methode hat sich auf dem Gebiet der Perylenfarbstoffe bewährt und wurde vielfach erprobt. Die dafür notwendige Aminofunktion wurde für eine klare Reaktionsführung und zur Vermeidung von Nebenprodukten zunächst als Nitrogruppe maskiert, welche nach der Synthese des bichromophoren Intermediats zum Amin

reduziert werden sollte. Die Synthese der zentralen Benzoperylen-Untereinheit ist in Abb. 76 dargestellt:

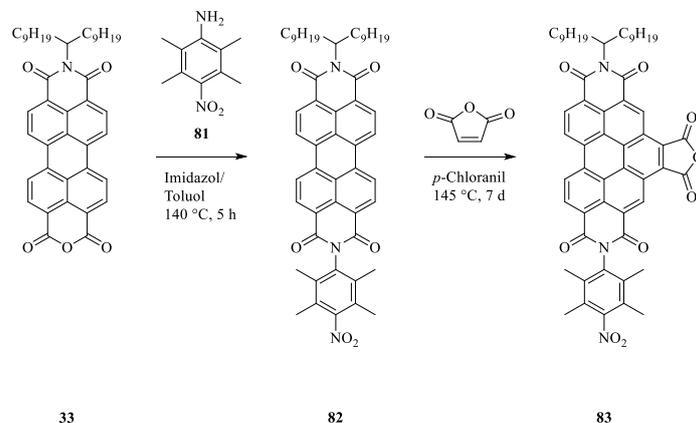


Abb. 76: Synthese des bifunktionellen Benzoperylenderivats **83**.

Die Kondensationsreaktion von *S19-MIMA* mit 2,3,5,6-Tetramethyl-4-nitroanilin **81** liefert das Perylenbisimid **82** in guter Ausbeute von 61%. Über weitere Umsetzung in der *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter optimierten Bedingungen konnte das entsprechende bifunktionelle Benzoperylenderivat **83** in einer Ausbeute von 92% erhalten werden. Beide Produkte erwiesen sich als lichtempfindlich, was sich sehr wahrscheinlich auf die aromatische Nitrogruppe zurückführen lässt, weshalb die säulenchromatographische Aufreinigung sowie die anschließende Lagerung unter Lichtausschluss erfolgten. Die Synthese des hierbei verwendeten 2,3,5,6-Tetramethyl-4-nitroanilin **81** gelingt analog zur Darstellung von 2,5-Di-*tert*-butyl-4-nitroanilin nach W. Jona^[95] in guten Ausbeuten durch Nitrierung von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol mit anschließender partieller Reduktion (Abb. 77).

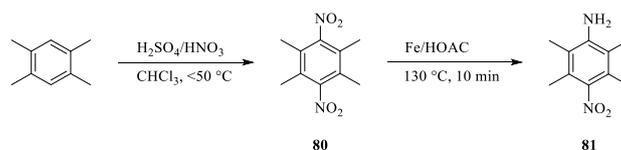


Abb. 77: Synthese von 2,3,5,6-Tetramethyl-4-nitroanilin **81**.

Über Kondensationsreaktion von **83** mit dem Amin **61** (vgl. Abb. 62) lässt sich anschließend der Bichromophor **84** in einer Ausbeute von 54% darstellen (Abb. 78).

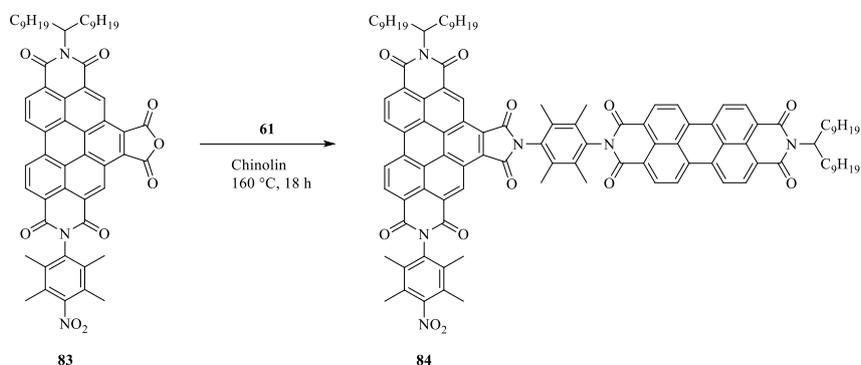


Abb. 78: Synthese des funktionalisierten Bichromophors **84**.

Das Produkt erwies sich ebenfalls als lichtempfindlich, es konnte dennoch nach säulenchromatographischer Aufreinigung unter Lichtausschluss in analysenreiner Form erhalten werden.

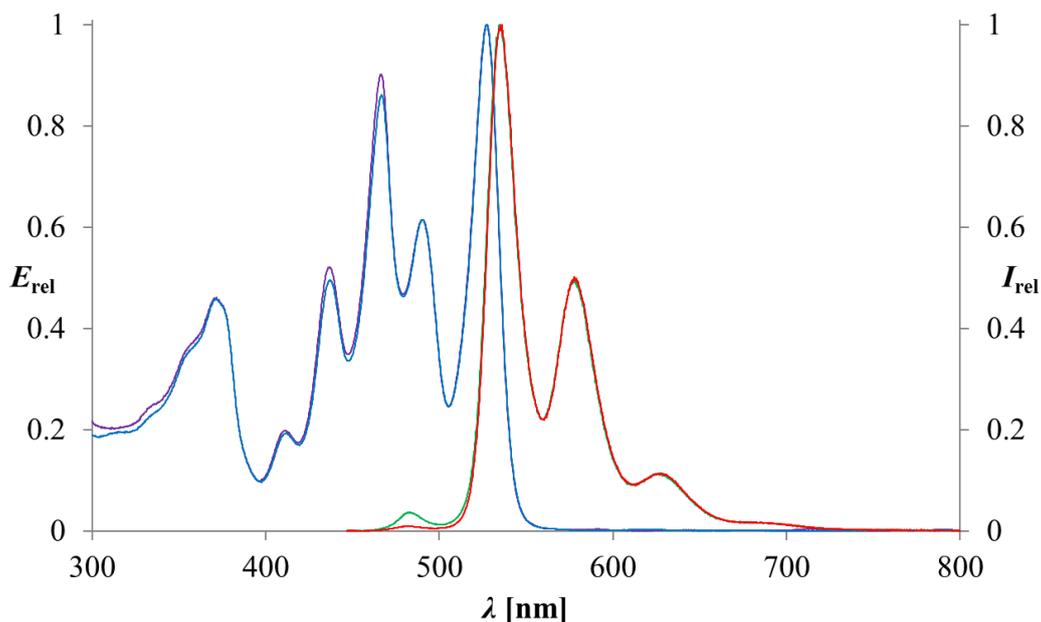


Abb. 79: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot) des Bichromophors **84** im Vergleich zum Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (grün) des strukturell verwandten Farbstoffs **75**.

Da sich der Bichromophor **84** vom Farbstoff **75** lediglich hinsichtlich der Substituenten an zwei Stickstoffatomen der Carbonsäureimidgruppen unterscheidet und die unterschiedlichen Substituenten daher elektronisch von den farbgebenden Einheiten entkoppelt sind, zeigen beide Verbindungen nahezu identische optische Eigenschaften, wie anhand von Abb. 79 deutlich wird. Das Zustandekommen der Struktur der Absorptionsbanden von **84** erfolgt analog zu denen des Bichromophors **75** additiv aus den Spektren der beiden chromophoren Untereinheiten und wurde bereits anhand Abb. 71 diskutiert, auf eine Darstellung dieser wurde daher an dieser Stelle im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Hinsichtlich der Fluoreszenzemissionen der beiden Farbstoffe lässt sich bei Anregung der kurzwelligen Benzoperyleneinheit des Bichromophors **84** als einziger Unterschied ein geringerer Anteil an Eigenfluoreszenz dieser im Vergleich zu **75** feststellen. Da sich beide in Bezug auf ihre Chromophore nicht unterscheiden, lässt sich dies mit hoher Wahrscheinlichkeit auf elektronische Effekte ausgehend von der aromatischen Nitrogruppe zurückführen. Möglicherweise kommen hierbei *Single Electron Transfer*-Prozesse (SET) zum Tragen, welche zur Fluoreszenzdeaktivierung führen. In Bezug auf **84** kann die Anregungsenergie allerdings auch auf den Perylenchromophor übertragen werden, sodass fast ausschließlich dessen Fluoreszenzbanden detektiert werden. Für die Fluoreszenzquantenausbeute wurde in diesem Fall ein Wert von 76% ermittelt, was dafür spricht, dass auch in diesem bichromophoren System ein effizienter FRET-Prozess stattfindet.

Der Bichromophor sollte nun im nächsten Schritt zum entsprechenden Amin reduziert werden. Die Reduktion aromatischer Nitrogruppen gelingt üblicherweise leicht unter *Béchamp*-Bedingungen, hierbei werden Eisenspäne oder -pulver in wässrig-saurer Umgebung als Reduktionsmittel eingesetzt.^[96] Auch in Eisessig gelingt die Reduktion mit Eisen (vgl. Abb. 77). Ein Vorteil dieser Reduktionsmethode sind ihre relativ milden Bedingungen, unter denen weder Aromaten noch Doppelbindungen hydriert werden. Für eine quantitative Umsetzung sollte allerdings eine ausreichende Löslichkeit der eingesetzten Nitroverbindung im Reaktionsmedium gewährleistet sein. Daher kamen bei den durchgeführten Reduktionsversuchen (vgl. Abb. 80) zusätzlich unterschiedliche Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische zum Einsatz, welche zum einen mit der dabei verwendeten Salzsäure mischbar, zum anderen in der Lage sein mussten das Edukt zu solvatisieren.

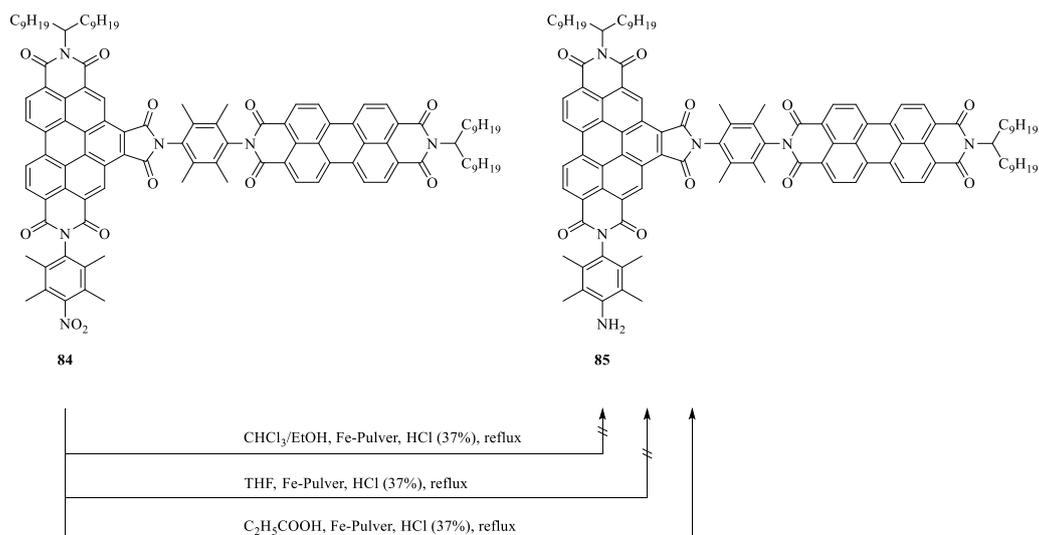


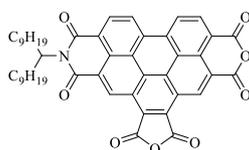
Abb. 80: Versuche zur Reduktion des funktionalisierten Bichromophors **84**.

Wie auch die Perylenbisimide im Allgemeinen zeigt der Bichromophor **84** eine besonders gute Löslichkeit in Chloroform und THF, auch in heißer Propionsäure erwies sich die Löslichkeit als gut. Die Reduktionsversuche wurden daher in diesen Reaktionsmedien durchgeführt, wobei dem Chloroform Ethanol hinzugefügt wurde, um eine Mischbarkeit mit der hier eingesetzten Salzsäure zu gewährleisten. Es wurden pro Reaktionsmedium mehrere Versuche mit unterschiedlichen Reaktionszeiten und Mengen an konzentrierter Salzsäure durchgeführt, das Eisen wurde in Pulverform und stets im Überschuss eingesetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels DC und MALDI-ToF verfolgt. Überraschenderweise konnte auch nach längeren Reaktionszeiten von bis zu vier Stunden keine Umsetzung zum Amin detektiert werden, es wurde stets lediglich das Edukt zurückgewonnen. Dies ist auch im direkten Vergleich zur Reduktion kleinerer Nitroaromaten wie beispielweise der Synthese des Nitroanilins **81** erstaunlich, bei der das Produkt bereits nach einer Reaktionsdauer von 10 Minuten in einer Ausbeute von 55% erhalten werden kann. Einzig bei Umsetzung in Propionsäure konnte nach Aufarbeitung der Ansätze ein entsprechendes Signal im MALDI-ToF detektiert werden, jedoch neben einer großen Menge an weiteren Signalen mit ähnlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen, was auf eine hohe Zahl an Nebenprodukten hindeutet. Auch im DC waren neben dem immer noch vorhandenen Eduktspot weitere zahlreiche Spots zu beobachten. Bei den weiteren säulenchromatographischen Aufreinigungen der jeweiligen Ansätze gelang es dementsprechend auch nicht, **85** in Reinform zu isolieren. Eine Aufklärung des Reaktionsverlaufs unter Verwendung von Propionsäure im Hinblick auf die zahlreichen Nebenprodukte gelang ebenfalls nicht.

Als weitere Methode zur selektiven Reduktion von Nitroaromaten kommt theoretisch die katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Palladiumkatalysators in Frage. Da die dabei entstehende Aminogruppe als Inhibitor fungieren kann, werden solche Hydrierungen üblicherweise in rein protischen Lösungsmitteln wie Ethanol durchgeführt, oder es wird eine Säure hinzugegeben.^[97] Hierbei wird oft ein hoher Wasserstoffdruck angelegt, um eine quantitative Umsetzung innerhalb realistischer Reaktionszeiten zu erzielen. Eine solche Hydrierung wurde allerdings in Bezug auf **84** als nicht praktikabel angesehen, da dessen Löslichkeit in protischen Lösungsmitteln wie Ethanol relativ schlecht ausfällt. Die Zugabe einer Säure zur Unterdrückung der inhibierenden Wirkung der Aminofunktion ist in diesem Fall ebenfalls nicht denkbar, da die hierbei verwendeten Autoklaven, die hohe Wasserstoffdrücke während der Hydrierung möglich machen, unter diesen Bedingungen in der Regel nicht säureresistent sind. Aufgrund des trägen Reaktionsverhaltens des Bichromophors unter *Béchamp*-Bedingungen wurde eine mögliche Umsetzung unter atmosphärischem Wasserstoffdruck ebenfalls als unrealistisch angesehen.

2.3.1.2 Synthese Perylen-basierter Trichromophore durch konsekutive Kondensationsreaktionen

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Darstellung neuartiger trichromophorer Systeme bietet *S19-Benzoperylen-MIBA* **50** (Abb. 81), dessen Synthese über *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter den im Rahmen der vorliegenden Arbeit optimierten Bedingungen erstmals gelang und bereits in Kapitel 2.1.3.4 beschrieben wurde.



50

Abb. 81: S19-Benzoperylen-MIBA 50.

Diese Verbindung besitzt zwei Anhydridfunktionen und damit zwei Angriffspunkte, an denen eine Kondensationsreaktion mit einem Amin stattfinden kann. Da eine solche zweifache Kondensationsreaktion ansatzweise mit einer Stufenpolymerisation bzw. Polykondensation verglichen werden kann^[98], erscheint es denkbar, diesen Farbstoff als zentrale Untereinheit nacheinander mit zwei unterschiedlichen Chromophoren verknüpfen zu können. Um eine solche Möglichkeit zu verifizieren und insbesondere die Reaktivität eines entsprechenden bichromophoren Intermediats im finalen Syntheseschritt einschätzen zu können, sollte daher **50** zunächst in einer einfacheren Variante zweimal mit dem Perylenbisimid **74**, das analog zum Perylenbisimid **61** durch Umsetzung von *S13-MIMA* **31** mit 2,3,5,6-Tetramethylphenylendiamin in einer Imidazolschmelze gewonnen werden kann (vgl. Abb. 62), umgesetzt werden (Abb. 82).

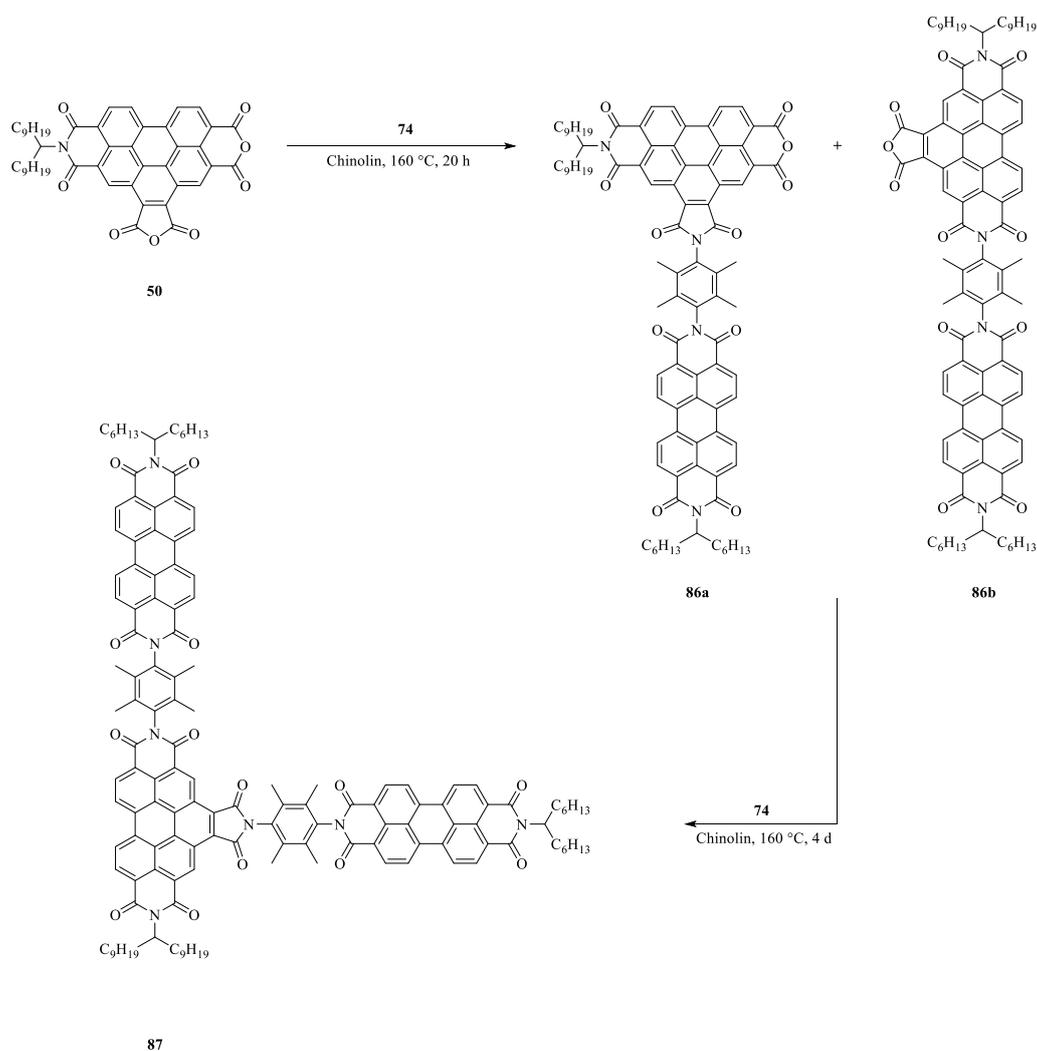


Abb. 82: Syntheseroute zur Darstellung des Trichromophors **87**.

Die Umsetzung von **50** mit 2.1 Äquivalenten **74** in Chinolin führt wie erwartet auch nach einer Reaktionszeit von 20 h lediglich zum entsprechenden bichromophoren Produkt, wie sich aus der Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ sowie dem hochauflösenden Massenspektrum ergibt, jedoch in sehr guter Ausbeute von 95%. Eine Unterscheidung der beiden theoretisch möglichen Regioisomere **86a** und **86b** und damit eine eindeutige Zuordnung gelang weder über $^1\text{H-NMR}$ - noch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, da beide dort praktisch die gleichen Signale aufweisen. Im IR-Spektrum kann das Fehlen der Schwingungsbande der symmetrischen C=O-Valenzschwingung im für derartige ungesättigte, cyclische Fünfring-Anhydride typischen Bereich^[99] um ca. 1840 cm^{-1} als Indiz dafür gewertet werden, dass der Angriff des Amins an dieser Stelle stark bevorzugt stattfindet und damit das Isomer **86a** als Hauptprodukt vorliegt. Darauf deuten auch die beiden Schwingungsbanden bei 1778 und 1742 cm^{-1} hin, welche sich der symmetrischen bzw. asymmetrischen C-O-Valenzschwingung der entsprechenden Sechsring-Anhydridfunktion in **86a** zuordnen lassen. Da jedoch erfahrungsgemäß die Intensität der Schwingungsbanden solcher Fünf- und Sechsring-Anhydridfunktionen gegenüber denjenigen der entsprechenden Imide vergleichsweise niedrig ausfällt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass nicht doch in geringem Maße auch das zweite Isomer **86b** entsteht; es muss daher davon ausgegangen werden, dass ein Gemisch vorliegt. Auch im DC oder bei der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte aufgrund der Anhydridfunktion und dem damit verbundenen Tailen der Produktfraktion nicht zweifelsfrei ermittelt werden, ob beide Isomere oder nur eines davon vorliegen. Abb. 83 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des bichromophoren Produkts.

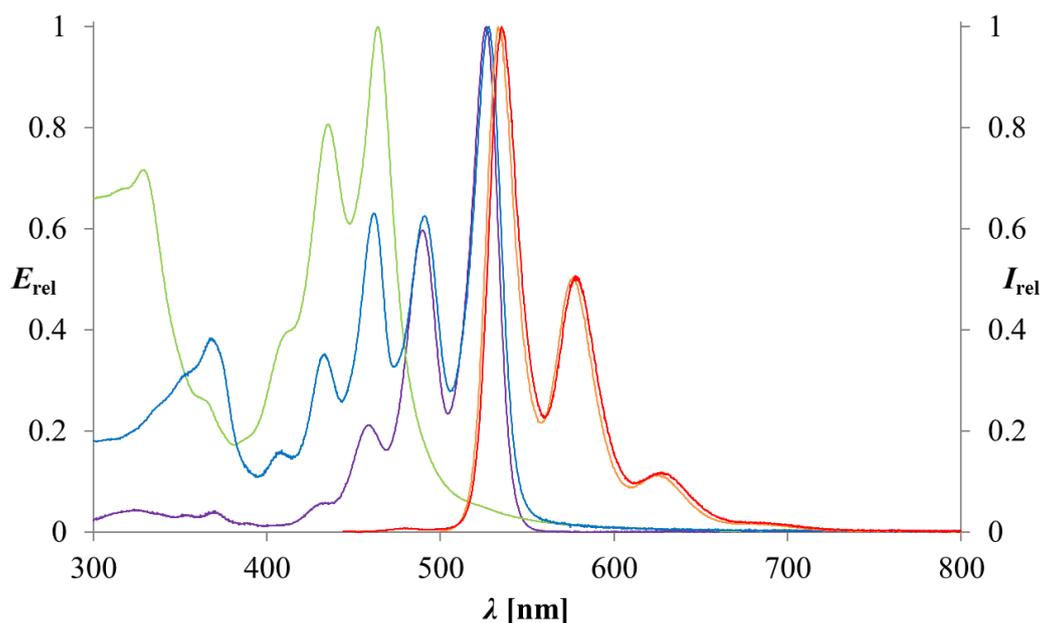


Abb. 83: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot) des bichromophoren Produkts **86a + 86b** im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts **50** (grün) sowie dem Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (orange) von S13-Perylenebisimid **3**.

Wie zu erwarten setzt sich auch hier das Absorptionsspektrum durch Addition der Absorptionsspektren der beiden chromophoren Untereinheiten zusammen. Dass die Absorptionsbanden des Edukts in diesem Spektrum relativ betrachtet eine höhere Extinktion aufweisen als die des Bichromophors **86a + 86b**, ist dabei der Tatsache geschuldet, dass der Benzoperylenchromophor einen kleineren Extinktionskoeffizient besitzt als die Peryleneinheit, aufgrund der Normierung erscheinen dessen Banden daher intensiver. Interessanterweise erscheint die kurzwellige Absorptionsbande mit einem Maximum bei 368 nm gegenüber dem Edukt **50** schmaler und um 39 nm bathochrom verschoben. Dies konnte auch im Absorptionsspektrum des Bichromophors **75** (vgl. Abb. 71) und im Zusammenhang mit weiteren Benzoperylentrisimiden wie dem Farbstoff **49** (vgl. Abb. 49) beobachtet werden. Eine solche scharfe, kurzwellige Bande tritt im Absorptionsspektrum von S19-MIMA **33** nicht auf^[74], sie kann daher möglicherweise als Indiz für das Vorhandensein einer lateralen Carbonsäureimidfunktion der Benzoperyleneinheit gewertet werden. Auf Abb. 82 bezogen wäre dies neben den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchung ein weiterer Hinweis darauf, dass die Kondensationsreaktion an der seitlichen Fünfring-Anhydridfunktion gegenüber der Sechsring-Anhydridfunktion bevorzugt stattfindet und das Isomer **86a** somit als Hauptprodukt vorliegt. Diese Möglichkeit wird in Kapitel 2.3.2 anhand

der Synthese eines geeigneten Bichromophors weiter aufgegriffen und diskutiert. Die Fluoreszenzemission des Bichromophors bei Anregung der kurzwelligen Benzoperyleneinheit entspricht den Fluoreszenzbanden des Perylenchromophors, es kann nur eine sehr geringe Menge an Eigenfluoreszenz des Benzoperylenchromophors beobachtet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt hierbei 64%, es findet daher auch hier ein effizienter FRET-Übertrag der Anregungsenergie statt.

Die weitere Umsetzung des bichromophoren Produkts **86a** + **86b** mit 2.0 Äquivalenten des Amins **74** in Chinolin bei 160 °C ergab nach vier Tagen Reaktionszeit und anschließender mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung 5 mg des Trichromophors **87**, was einer Ausbeute von 8% entspricht. Die Verknüpfung derart ausgedehnter Farbstoffe erweist sich also auch bei dieser alternativen Syntheseroute als das größte Hindernis bei der Synthese solch großer multichromophorer Systeme. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten alle Signale den jeweiligen Untereinheiten zugeordnet und insbesondere durch Vergleich der jeweiligen Integrale die Struktur von **87** bestätigt werden.

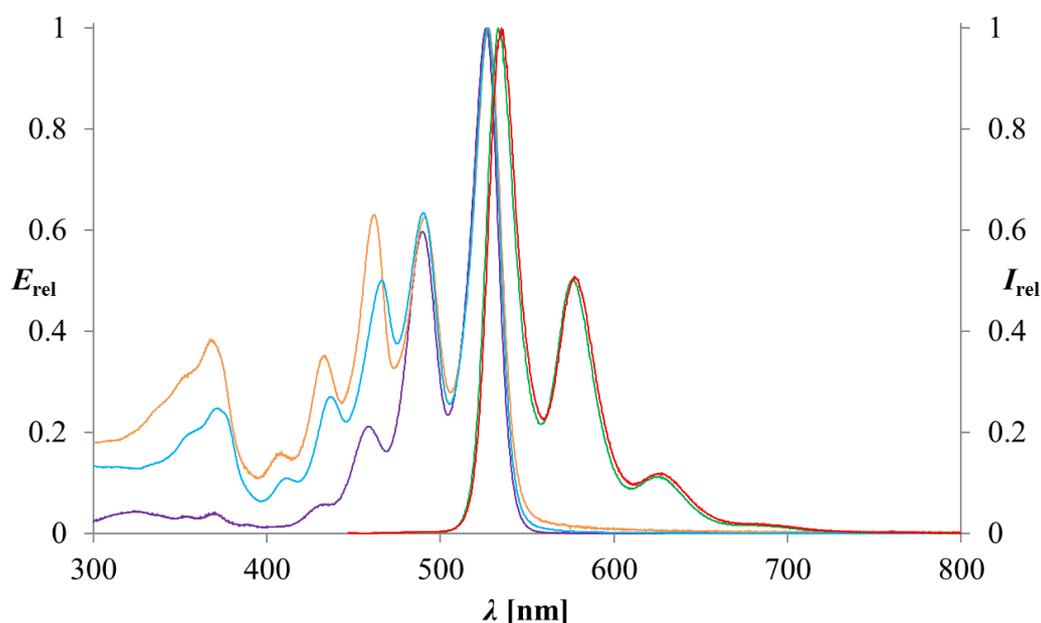


Abb. 84: Absorptions- (türkis) und Fluoreszenzspektrum (rot) des Trichromophors **87** im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts **86a** + **86b** (orange) sowie dem Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (grün) von S13-Perylenbisimid **3**.

Der Molekülpeak des Farbstoffs konnte sowohl im FAB⁺-Massenspektrum wie auch im MALDI-ToF-Spektrum gefunden werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ist in Abb. 84 dargestellt. Im Vergleich mit dem Spektrum des bichromophoren Edukts **86a + 86b** erscheinen die Absorptionsbanden der kurzwelligen Benzoperylenuntereinheit im Trichromophor **87** weniger intensiv und der Anteil der längerwelligen Banden der Perylenuntereinheiten nimmt zu, da nun eben derer zwei im Molekül vorliegen. Dies wird insbesondere im direkten Vergleich der Banden bei 466 und 490 nm deutlich. Im Spektrum von **87** erscheint die langwellige Bande intensiver, wohingegen im Absorptionsspektrum des Edukts beide eine fast gleiche Extinktion aufweisen und im Spektrum strukturell verwandter Bichromophore wie **75** und **84** sogar die kurzwellige Bande ausgeprägter ist (vgl. Abb. 79). Die Struktur der Fluoreszenzbanden bei $\lambda_{\text{exc}} = 437$ nm ist nahezu identisch mit der von *S13-Perylenbisimid 3*. Wiesen die Fluoreszenzspektren von **75**, **84** und **86a + 86b** bei Anregung in diesem Bereich noch einen geringen Anteil an Eigenfluoreszenz des Benzoperylenchromophors auf, so kann dies für **87** nicht beobachtet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute in diesem Fall beträgt 76% und weist damit einen vergleichbaren Wert auf wie die Bichromophore **75** und **84**. Es findet also ein quantitativer FRET-Übertrag der Anregungsenergie auf den längerwelligen Perylenchromophor statt, sodass ausschließlich dessen Fluoreszenzemission detektiert wird. Die erfolgreiche Darstellung von **87** lässt sich also auch anhand seiner optischen Eigenschaften nachvollziehen.

Im nächsten Schritt sollte eine mögliche Verknüpfung der Bichromophore **86a + 86b** mit einem dritten Chromophor mit von **86a + 86b** unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Hierbei bietet sich, wie bereits in Kapitel 2.3.1.1 beschrieben, der zweifach substituierte, langwellig absorbierende Farbstoff **48** an.

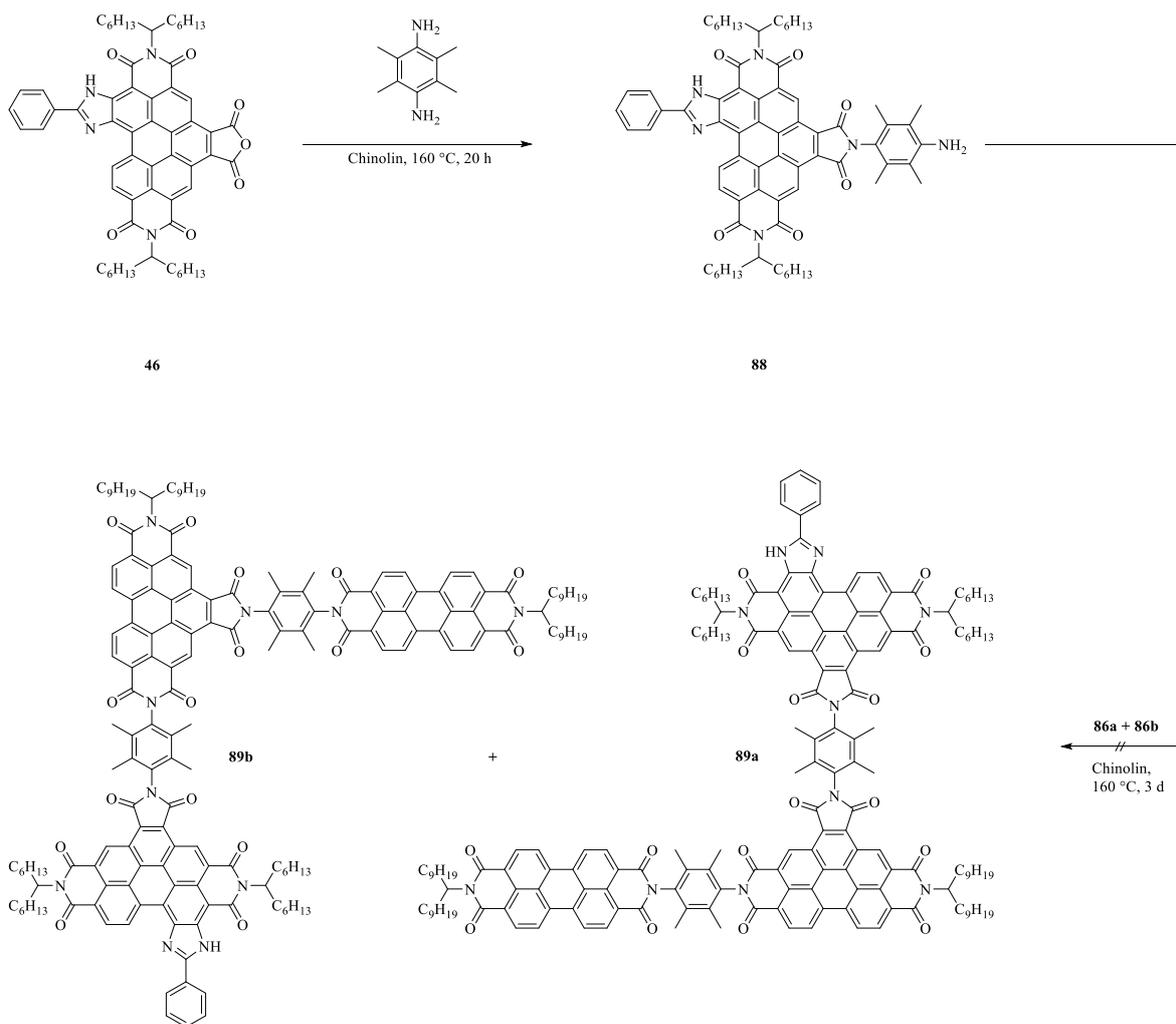


Abb. 85: Syntheseroute zur Darstellung der Trichromophore **89a** + **89b**.

Da dieser jedoch verhältnismäßig aufwendig darzustellen ist und eine erfolgreiche Verknüpfung mit diesem im Vergleich zu **74** sterisch noch anspruchsvolleren Chromophor nicht garantiert werden kann, sollte dies wie auch zuvor (vgl. Abb. 75) zunächst ausgehend vom einfacher darzustellenden Farbstoff **46** versucht werden. **46** sollte dafür zum entsprechenden Amin derivatisiert und anschließend mit den Bichromophoren **86a** + **86b** umgesetzt werden (Abb. 85). Die Darstellung des Amins **88** gelang in guter Ausbeute von 62%. Die Umsetzung dieses Amins mit den Bichromophoren **86a** + **86b** in Chinolin über drei Tage führte jedoch leider nicht wie erhofft zur Synthese der trichromophoren Systeme **89a** + **89b**. Weder die Analyse mittels MALDI-ToF noch das DC lieferten Hinweise auf eine erfolgreiche Verknüpfung der Edukte, obwohl mit drei Äquivalenten ein großer Überschuss des Amins eingesetzt und die Lösungsmittelmenge möglichst klein gewählt wurde. Die Verknüpfung der Bichromophore **86a** + **86b** mit sterisch anspruchsvolleren Aminen erscheint

also schwierig. Entsprechende Versuche ausgehend vom doppelt substituierten *OBISIM-Benzoperylen*-Derivat **48** wurden daher nicht unternommen. Da offenbar die finale Verknüpfung der entsprechenden Intermediate den schwierigsten Schritt darstellt und wenn überhaupt nur geringe Ausbeuten des jeweiligen Trichromophors liefert, erscheint es von Vorteil, das Amin im starken Überschuss und aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs unsubstituiert einzusetzen. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung breitbandabsorbierender Farbstoffe mit drei unterschiedlichen chromophoren Untereinheiten ist daher über die Synthese zu **86a** + **86b** analoger Bichromophore denkbar, bei denen die spektroskopischen Eigenschaften des Perylenchromophors durch einen zusätzlichen Substituenten am aromatischen Kern modifiziert wurden (Abb. 86). Diese könnten anschließend mit dem Amin **74** weiter zum entsprechenden Trichromophor umgesetzt werden.

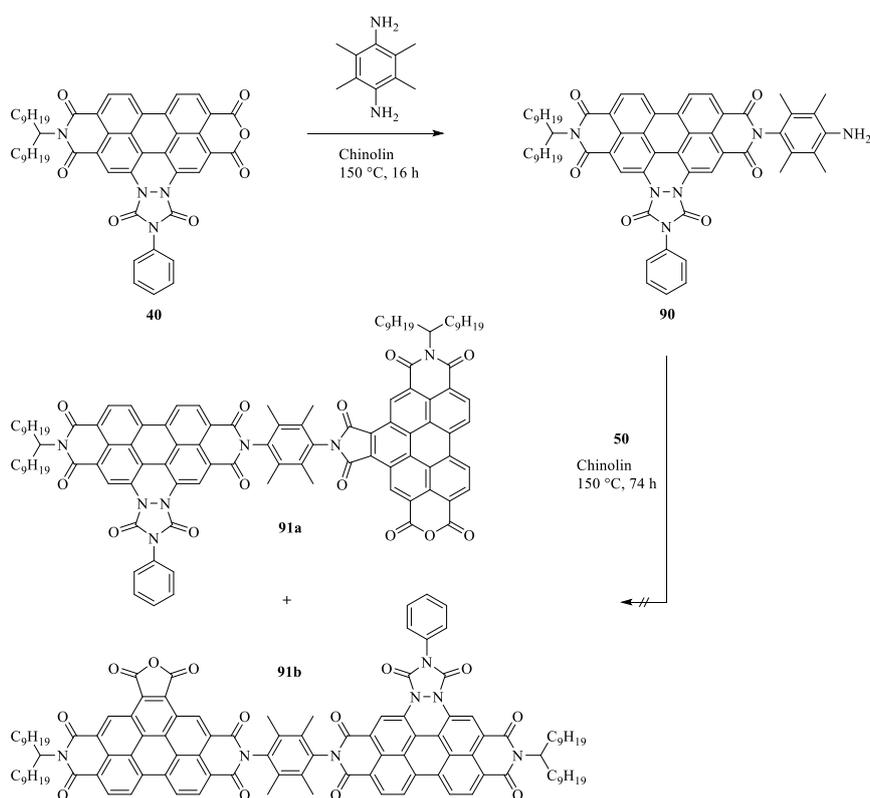


Abb. 86: Syntheseroute zur Darstellung der Bichromophore **91a** + **91b**.

Das Amin **90** kann durch Umsetzung von **40** mit 2,3,5,6-Tetramethylphenyldiamin in Chinolin analysenrein in guter Ausbeute von 61% erhalten werden. Die Darstellung der entsprechenden Bichromophore **91a** + **91b** gelang allerdings nicht, auch nach einer

Reaktionszeit von 74 Stunden konnte nach Aufarbeitung im Rohprodukt kein Hinweis auf eine erfolgreiche Synthese gefunden werden. Signale im MALDI-ToF deuteten allerdings auf eine mögliche Zersetzung des Amins **90** während der Umsetzung hin. Die Synthese einer entsprechenden bichromophoren Zwischenstufe sollte daher ausgehend von funktionalisierten, unsymmetrisch substituierten *OBISIM*-Farbstoffen wiederholt werden, welche sich gegenüber PTAD-substituierten Derivaten durch besondere Stabilität sowie eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute auszeichnen (Abb. 87). Diese Zwischenstufe sollte anschließend mit einem großen Überschuss des leichter zugänglichen Amins **61** umgesetzt werden.

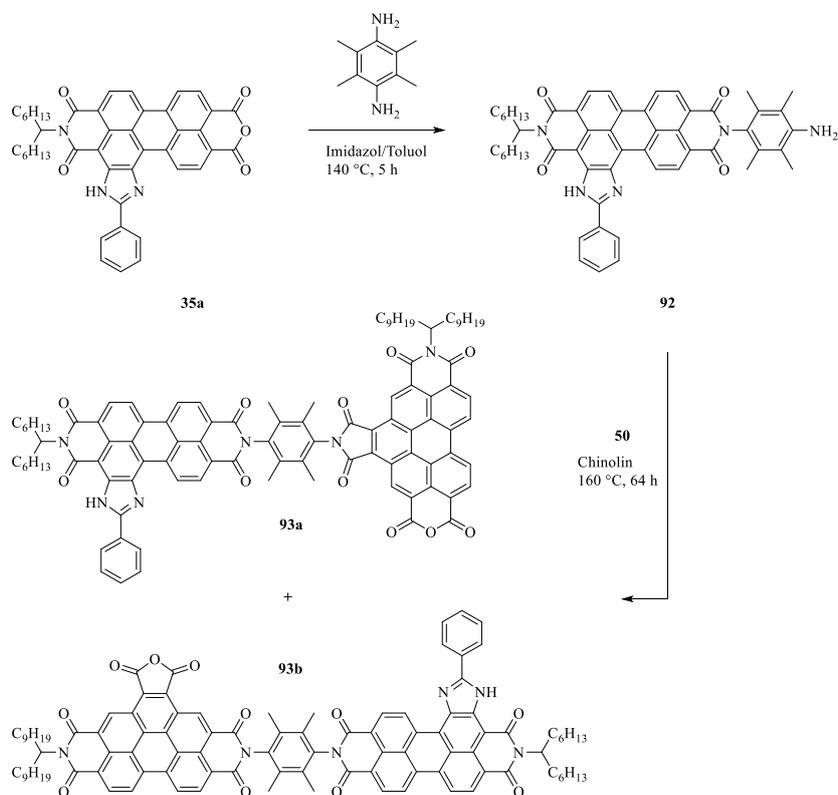


Abb. 87: Synthese der bichromophoren Intermediate **93a** und **93b**.

Durch Reaktion von *S13-OBISIM-MIMA-a* **35a** mit 2,3,5,6-Tetramethylphenyldiamin in einer Imidazolschmelze gelingt die Darstellung des Amins **92** in guter Ausbeute von 83%. Dieses kann anschließend weiter mit **50** in Chinolin umgesetzt werden und ergibt nach säulenchromatographischer Aufreinigung das bichromophore Produkt in einer Ausbeute von 93%. Wie auch schon bei der Kondensationsreaktion von **50** mit **74** (vgl. Abb. 82) gelang eine

eindeutige Strukturbestimmung des erhaltenen Produkts mittels Kernresonanzspektroskopie aufgrund der praktisch identischen Signale der beiden theoretisch denkbaren Isomere **93a** und **93b** nicht. Im IR-Spektrum des Produkts fehlt die charakteristische Schwingungsbande der symmetrischen C-O-Valenzschwingung des Fünfring-Anhydrids im Bereich um ca. 1840 cm^{-1} , weiterhin lassen sich die Schwingungsbanden bei 1779 und 1743 cm^{-1} der symmetrischen bzw. der asymmetrischen C-O-Valenzschwingung der entsprechenden Sechsring-Anhydridfunktion in **93a** zuordnen. Daraus lässt sich schließen, dass auch in diesem Fall die Reaktion bevorzugt an der lateralen Anhydridfunktion stattfindet und somit **93a** als Hauptprodukt gebildet wird. Da jedoch, wie bereits weiter oben erwähnt, die Intensität der Schwingungsbanden solcher Fünf- und Sechsring-Anhydridfunktionen gegenüber denjenigen der jeweiligen Imide vergleichsweise niedrig ausfällt, kann auch bei dieser Reaktion nicht ausgeschlossen werden, dass nicht zugleich eine geringe Menge des Isomers **93b** entsteht. Weiterhin ergaben weder ein DC noch die säulenchromatographische Aufreinigung aufgrund des Tailens der Produktfraktion diesbezüglich Hinweise, es muss also in diesem Fall ebenfalls davon ausgegangen werden, dass ein Gemisch vorliegt. In Abb. 88 ist das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Produkts abgebildet.

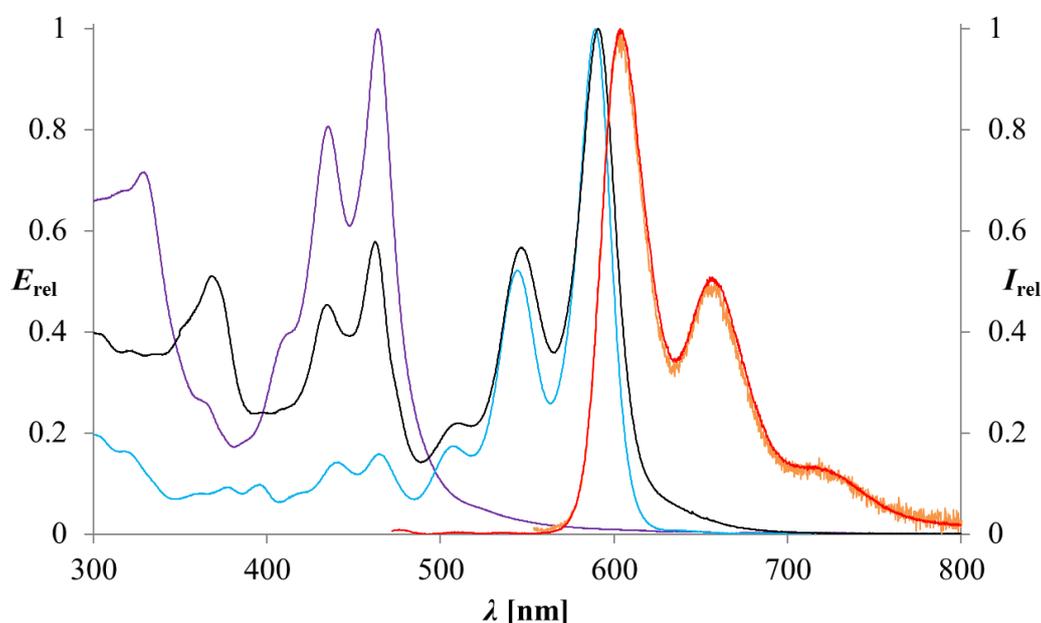


Abb. 88: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des bichromophoren Produkts **93a** + **93b** im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts **50** (violett) sowie dem Absorptions- (türkis) und Fluoreszenzspektrum (orange) des OBISIM-Farbstoffs **92**.

Das Absorptionsspektrum des bichromophoren Produkts **93a** + **93b** vereint wie erwartet die Absorptionsbanden der beiden chromophoren Untereinheiten. Die kurzwellige Bande mit einem Maximum bei 369 nm erscheint wie im Spektrum des strukturell verwandten bichromophoren Produkts **86a** + **86b** gegenüber der entsprechenden Bande im Spektrum des Edukts **50** schmaler und ist mit 30 nm um fast den gleichen Betrag langwellig verschoben. Wie bereits im Zusammenhang mit Abb. 83 diskutiert wurde, kann eine solche Bande auch bei weiteren Benzoperylenfarbstoffen mit einer lateralen Carbonsäureimidgruppe beobachtet werden; dies könnte daher neben den Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchung als weiterer Hinweis darauf dienen, dass die Kondensationsreaktion an dieser Stelle effizienter stattfindet und die Bildung des Regioisomers **93a** damit bevorzugt ist. Das Fluoreszenzspektrum der Verbindung bei Anregung bei $\lambda_{exc} = 462$ nm deckt sich mit dem Fluoreszenzspektrum des Amins **92**, die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt in diesem Fall 59%. Das Spektrum zeigt zudem nur einen sehr geringen Anteil an Eigenfluoreszenz der Benzoperyleneinheit, sodass auch bei diesem bichromophoren Farbstoff von einem effizienten FRET-Prozess ausgegangen werden kann. Die Fluoreszenz des Amins **92** ist hingegen mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 4% stark deaktiviert, was sich auch an einer Verbreiterung der Fluoreszenzbande insbesondere im langwelligen Bereich des Spektrums zeigt. Wie auch bei ähnlichen Perylenfarbstoffen mit freier Aminogruppe kommt dies durch einen *Single Electron Transfer* (SET) aus dem HOMO des benachbarten elektronenreichen Aminosubstituenten in das energetisch nahe liegende, nach Anregung teilweise gefüllte SOMO des Perylenfarbstoffs zustande, wonach die Rückkehr des angeregten Elektrons aufgrund des *Pauli-Prinzips* verhindert und die Fluoreszenz damit effizient gequencht wird.^[100]

Die bichromophore Zwischenstufe **93a** + **93b** sollte nun mit dem Amin **61** weiter zum entsprechenden Trichromophor umgesetzt werden (Abb. 89).

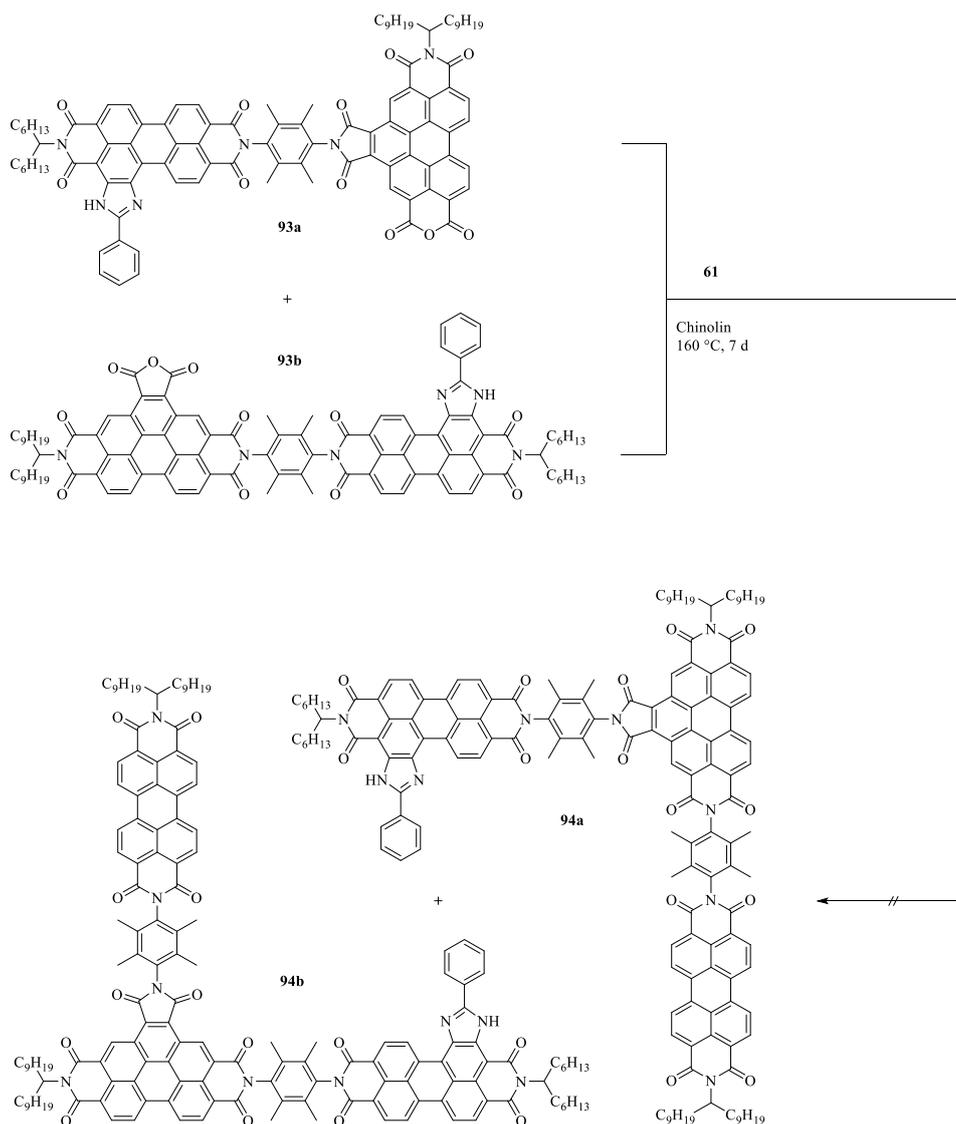


Abb. 89: Versuch zur Darstellung der Trichromophore **94a** und **94b**.

Für eine erfolgreiche Synthese wurde eine möglichst geringe Menge an Chinolin sowie mit 7.0 Äquivalenten ein hoher Überschuss des Amins **61** eingesetzt und die Reaktionsdauer auf sieben Tage erhöht. Die massenspektrometrische Analyse des aufgearbeiteten Ansatzes mittels MALDI-ToF lieferte jedoch keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Bildung der Trichromophore **94a** und **94b**. Auch im DC ließ sich kein Spot detektieren, der auf eine erfolgreiche Umsetzung hindeuten würde. Der Ansatz wurde dennoch einer säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen, dabei zeigte eine Fraktion im MALDI-ToF ein Signal äußerst geringer Intensität, das auf die Masse des trichromophoren Produkts passen würde. Eine Isolierung dieses Farbstoffs gelang jedoch nicht.

Während sowohl die *Suzuki*-Kupplung als auch die Kondensationsreaktion eines Amins mit einem Dicarbonsäureanhydrid die Verknüpfung entsprechend funktionalisierter Derivate zuverlässig in guten Ausbeuten ermöglichen, wie auch anhand weiterer Synthesen im Rahmen der vorliegenden Arbeit demonstriert werden konnte, so gelang die Kupplung unter *Suzuki*-Bedingungen bei den hier durchgeführten Versuchen nur im Falle von **76** in äußerst geringer Ausbeute, die Darstellung der Farbstoffe **71** und **79** konnte jedoch nicht erreicht werden. Über zweifache Kondensationsreaktion konnte lediglich der Trichromophor **87** ebenfalls in sehr geringer Ausbeute synthetisiert werden, die Verknüpfung zu den strukturell verwandten, sterisch noch anspruchsvolleren trichromophoren Produkten **89a** + **89b** sowie **94a** + **94b** gelang jedoch nicht. Fasst man diese Ergebnisse zusammen, so lässt sich festhalten, dass hier sehr wahrscheinlich die Grenze dessen erreicht wurde, was unter den gewählten Bedingungen angesichts der Größe der zu verknüpfenden Moleküle möglich ist.

2.3.2 **Synthese neuartiger Perylen-basierter Bichromophore**

Im Zusammenhang mit konsekutiver Kondensationsreaktion am zweifach funktionalisierten Benzoperylenderivat **50** in Kapitel 2.3.1.2 ergaben sich im Zusammenhang mit den UV/Vis- und IR-spektroskopischen Untersuchungen der synthetisierten Verbindungen Hinweise darauf, dass der Angriff des verwendeten Amins bevorzugt an der lateralen Fünfring-Anhydridfunktion stattfindet. Dies sollte nun an einem passenden bichromophoren System untersucht werden, bei dem die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten Aufschluss über den Ort der Verknüpfung geben. Ein solcher Bichromophor ist in Abb. 90 dargestellt.

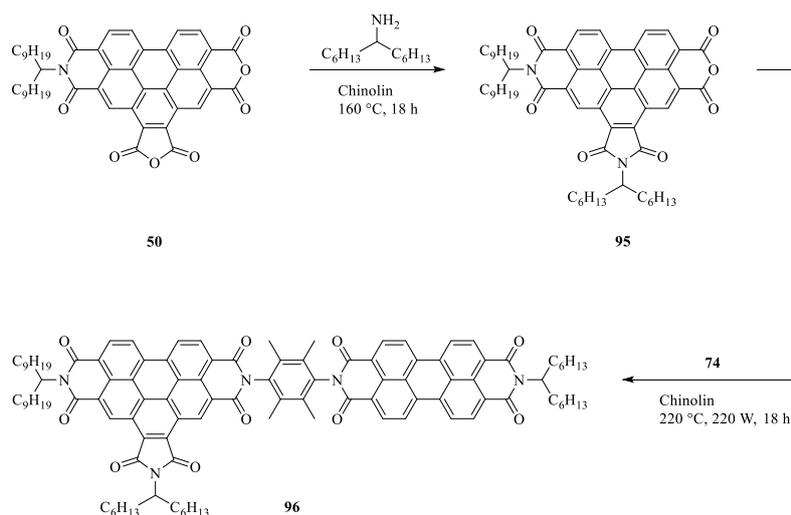


Abb. 90: Synthese des Bichromophors **96** mit gleicher Orientierung der Übergangsdipolmomente.

Die Reaktion von **50** mit 1-Hexylheptylamin in Chinolin lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Benzoperylenderivat **95** in einer Ausbeute von 59%. Die weitere Umsetzung mit dem Amin **74** in einem Synthese-Mikrowellengerät ergab schließlich den Bichromophor **96** in analysenreiner Form in einer Ausbeute von 15%. Die Zuordnung der korrekten Struktur gelang in diesem Fall anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebung des Protons am α -Kohlenstoff der Seitenkette im ¹H-NMR-Spektrum. Der Unterschied kommt hierbei durch Anisotropieeffekte aufgrund der ungleichen Geometrie zustande. Die Orientierung der Anisotropiekegel der C-O-Doppelbindungen im Fünfring-Dicarbonsäureimid führt im Vergleich zu jener im Sechsring-Dicarbonsäureimid zu einer schwächeren Entschirmung dieses Protons, weshalb dessen Signal im ¹H-NMR-Spektrum weniger tieffeldverschoben erscheint.^[101] Der Unterschied beträgt für die Perylencarbonsäureimide in der Regel 0.8-0.9 ppm, die entsprechenden Signale lassen sich also leicht zuordnen, vor allem auch durch Vergleich ihrer Integrale.

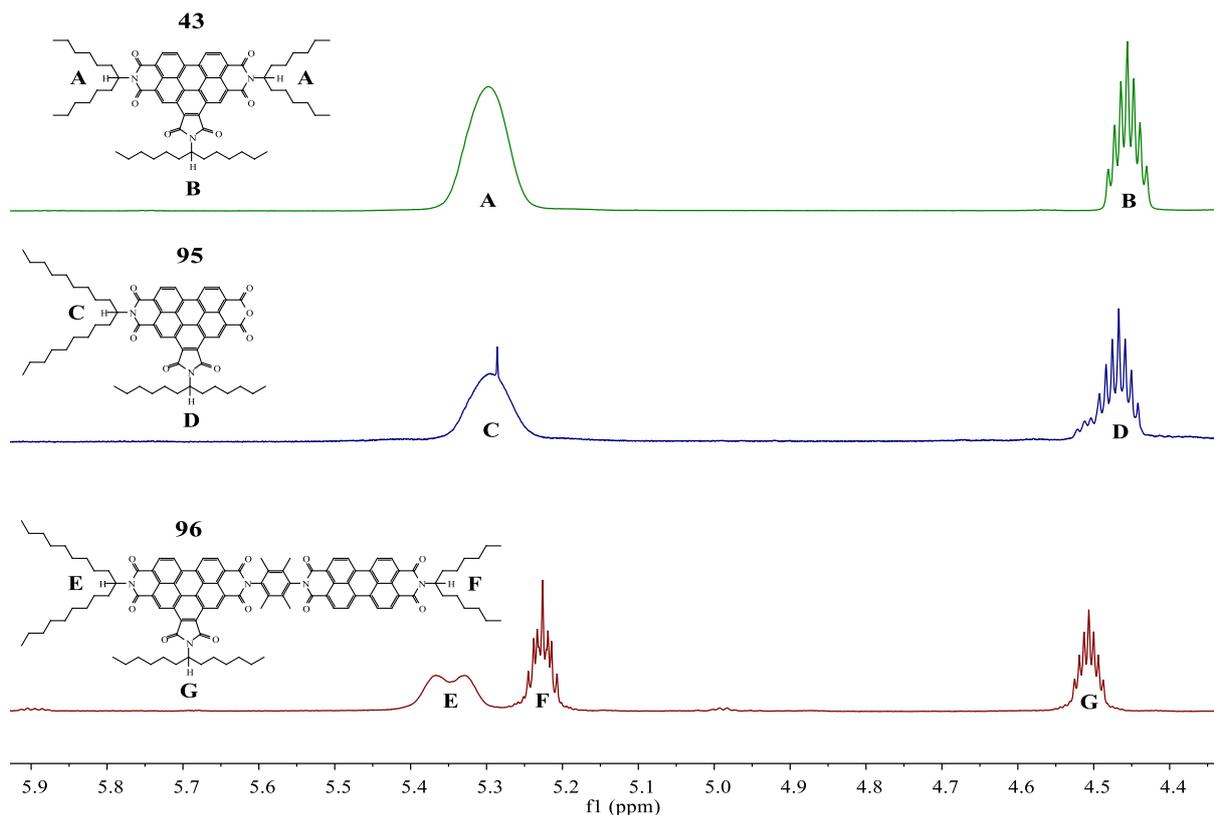


Abb. 91: Zuordnung der Protonen am α -Kohlenstoff der Seitenketten zu den jeweiligen Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Dies kann für sämtliche derartige Perylencarbonsäureimide, u. a. für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Farbstoffe, nachvollzogen werden. Abb. 91 zeigt einen Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Farbstoffe **95** und **96** sowie dem Benzoperylen-Trisimid **43**, welches durch Kondensationsreaktion des Benzoperylen-Bisimids **4** mit 1-Hexylheptylamin synthetisiert werden kann (vgl. Abb. 40).^[84] Entsprechend können in diesem Bereich im Fall von **43** aufgrund der hohen Symmetrie zwei Signale **A** und **B** bei 5.30 bzw. 4.46 ppm mit einem Verhältnis der Integrale von 2:1 beobachtet werden, wobei letzteres nicht nur über seine chemische Verschiebung, sondern auch anhand seiner Feinstruktur eindeutig zugeordnet werden kann. Die Verbreiterung des tieffeldverschobenen Signals **A** kommt dadurch zustande, dass in den Sechsring-Dicarbonsäureimiden aufgrund der sperrigen aliphatischen Reste für die C-N-Verbindungsachse eine Rotationsbarriere vorliegt, welche zu einer unterschiedlichen chemischen Umgebung der damit diastereotopen α -Protonen führt (vgl. Abb. 92).^[23]

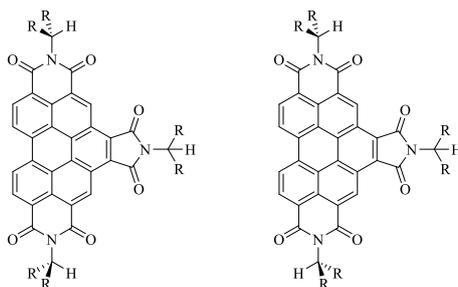


Abb. 92: Durch Rotationsbarriere getrennte Konformere des Perylentrisimids **43** mit Energieminima
($R = C_6H_{13}$).

Bei höheren Temperaturen erfolgt Koaleszenz der beiden daraus resultierenden Signale, sodass diese zunächst verbreitert erscheinen und bei noch höheren Temperaturen zu einem Signal equilibrieren. Im lateralen Fünfring-Dicarbonsäureimid hingegen sind die beiden C-O-Doppelbindungen weiter vom aliphatischen Rest entfernt, wodurch die Drehbarkeit der C-N-Bindung wesentlich weniger eingeschränkt wird. Die Koaleszenztemperatur liegt daher im Vergleich niedriger, sodass hier bereits im bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR-Spektrum ein einziges scharfes Signal zu beobachten ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Farbstoffs **95** weist ebenfalls zwei Signale **C** und **D** in diesem Bereich auf, welche mit 5.29 bzw. 4.47 ppm bei fast identischen Werten in Erscheinung treten, wobei das hin zum Hochfeld orientierte Signal **D** auch hier gut über seine Feinstruktur zugeordnet werden kann. Das Verhältnis der Integrale beträgt dabei allerdings nahezu 1:1, die Reaktion mit 1-Hexylheptylamin muss daher an der Fünfring-Anhydridfunktion stark bevorzugt erfolgen. Wäre der Angriff des Amins an der Sechsring-Anhydridfunktion bevorzugt, so würde das Benzoperylenderivat **4** erhalten werden, in welchem die beiden Protonen am α -Kohlenstoff der beiden Seitenketten aufgrund der höheren Symmetrie isochron sind und daher nur ein einzelnes Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen. Dementsprechend lässt sich dies auch anhand des Spektrums des Bichromophors **96** nachvollziehen, welches drei Signale **E**, **F** und **G** mit Werten von 5.35, 5.23 und 4.51 ppm sowie einem Verhältnis der Integrale von nahezu 1:1:1 in diesem Bereich aufweist. Bei den Signalen **F** und **G** unterstützt auch hier die Feinstruktur die eindeutige Zuordnung. Die Protonen am α -Kohlenstoff der beiden Seitenketten, welche an den Sechsring-Carbonsäureimiden gebunden sind, erscheinen hierbei aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung leicht versetzt zueinander. Dass das Signal **F** des Protons am Sechsring-Carbonsäureimid der Perylenuntereinheit im Vergleich zu dem der Benzoperylenuntereinheit nicht verbreitert ist, muss hier phänomenologisch betrachtet werden. Dies kann auch durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

vieler anderer Perylen- und Benzoperylenverbindungen mit entsprechenden Carbonsäureimidstrukturen nachvollzogen werden, möglicherweise hat hierbei die unterschiedliche Elektronendichte des aromatischen Kerns einen Einfluss auf die Geometrie und somit auch auf die Koaleszenztemperatur.

Wäre die Perylenuntereinheit über die Fünfring-Carbonsäureimidgruppe mit dem Benzoperylenchromophor verknüpft, so würde man lediglich zwei Signale bei Werten von ca. 5.35 und 5.23 ppm mit einem Verhältnis der Integrale von 2:1 beobachten können, wie sich leicht auch anhand der analytischen Daten dieses literaturbekannten Bichromophors zeigen lässt.^[76]

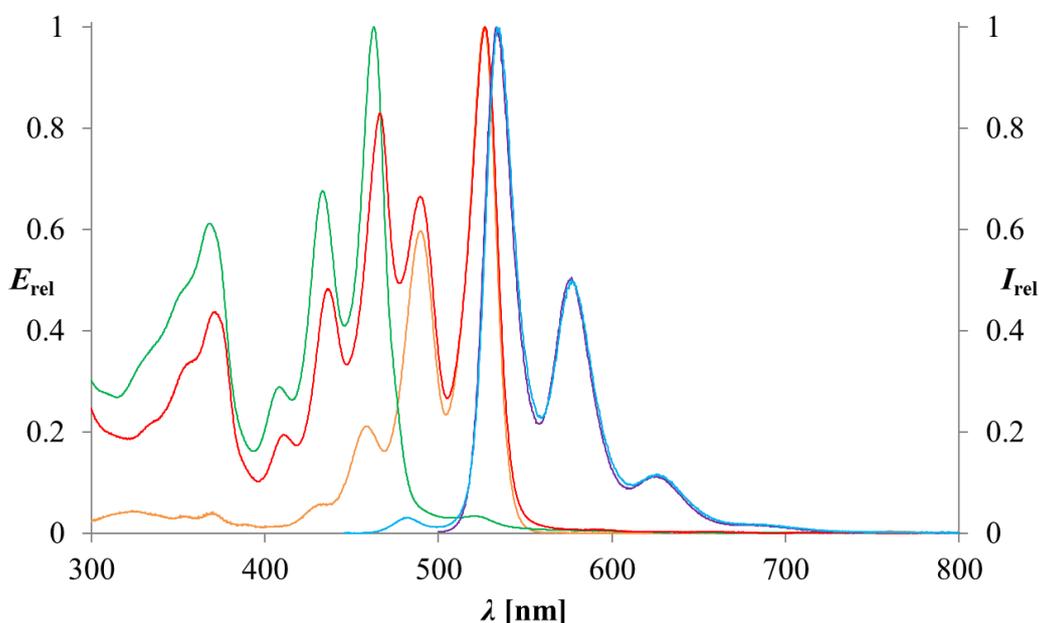


Abb. 93: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (türkis) des Bichromophors 96 im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts 95 (grün) sowie dem Absorptions- (orange) und Fluoreszenzspektrum (violett) von S13-Perylenbisimid 3.

Das Absorptionsspektrum (Abb. 93) weist wie erwartet große Ähnlichkeit mit dem anderer bichromophorer Systeme wie **75** oder **84** auf, die ebenfalls aus einer Benzoperylen- und einer Perylenuntereinheit aufgebaut sind und setzt sich aus deren Absorptionsspektren additiv zusammen. Die Fluoreszenzemission weist einen gewissen Anteil an Eigenfluoreszenz des Benzoperylenchromophors bei Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 436$ nm auf, ansonsten werden jedoch nur die Fluoreszenzbanden der Perylenuntereinheit detektiert. Deren langwellige Anteile

erscheinen im Vergleich zu den Fluoreszenzbanden des Edukts etwas weniger intensiv. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei dieser Anregungswellenlänge beträgt 74%, sie ist damit mit der Quantenausbeute ähnlicher Farbstoffe wie **75** (77%) oder **84** (76%) mit orthogonaler Orientierung der Übergangsdipolmomente ihrer chromophorer Untereinheiten vergleichbar. Da der Bichromophor **96** auch für unterschiedliche mobile Phasen lediglich einen Spot im DC zeigt, kann daher davon ausgegangen werden, dass dieser hierbei isomerenrein erhalten wurde. Das Benzoperylenderivat **95** kann also als Substrat für die Synthese entsprechender bichromophorer Systeme mit gleicher Orientierung ihrer Übergangsdipolmomente dienen, welche auf diesem Weg erstmals zugänglich sind.

Einen Zugang zu weiteren interessanten bichromophoren Farbstoffen eröffnet die nun mögliche Synthese des Farbstoffs **48**, dessen Darstellung über *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter optimierten Bedingungen bereits in Kapitel 2.1.3.4 diskutiert wurde. Dieses vergleichsweise langwellig absorbierende Benzoperylenderivat ermöglicht die Darstellung von Breitbandfluoreszenzfarbstoffen mit neuen optischen Eigenschaften, wie exemplarisch an der Synthese des Bichromophors **97** in Abb. 94 gezeigt ist. Dieser kann durch Umsetzung von **48** mit dem Amin **61** in Chinolin in einer Ausbeute von 15% erhalten werden.

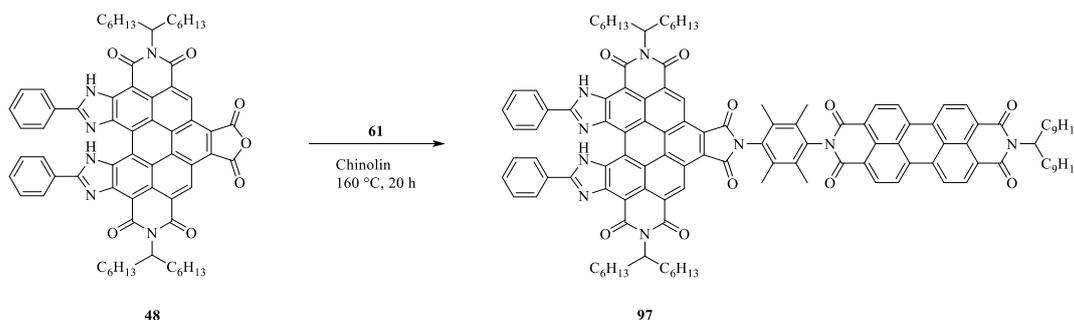


Abb. 94: Synthese des Breitbandfluoreszenzfarbstoffs **97**.

Der Farbstoff konnte vollständig charakterisiert werden, das hochauflösende FAB⁻-Massenspektrum zeigte dabei den Molekülpeak der Verbindung. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ist in Abb. 95 dargestellt.

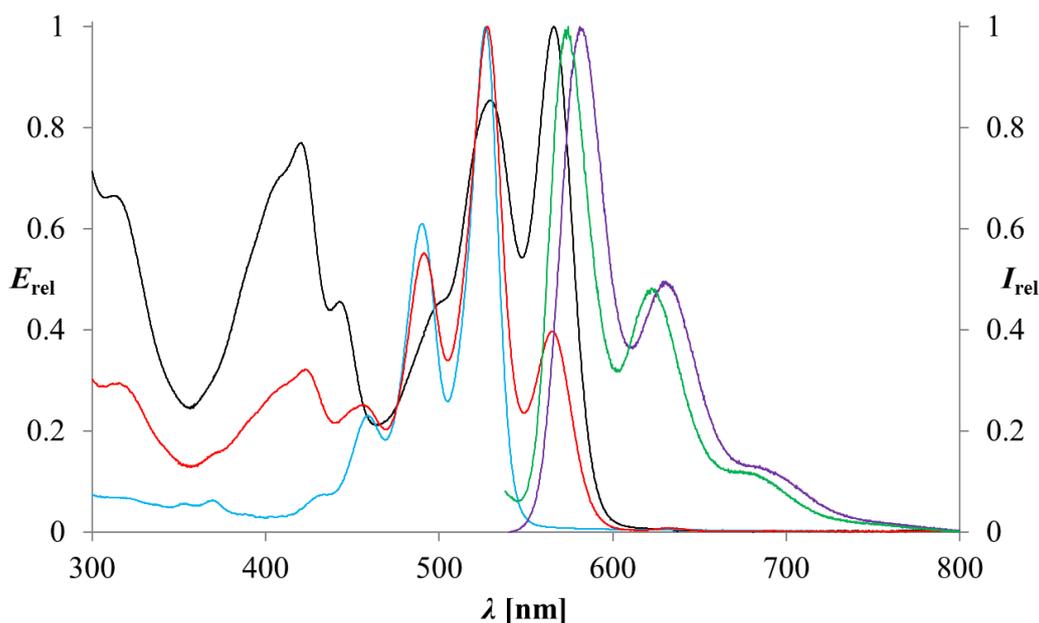


Abb. 95: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (grün) des bichromophoren Farbstoffs **97** im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts **61** (türkis) sowie dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des OBISIM-Benzoperylen-trisimids **49**.

Der Bichromophor **97** weist eine Absorption über einen sehr breiten Wellenlängenbereich auf. Würde an Stelle von **61** ein längerwelliges OBISIM-Derivat wie z. B. das Amin **91** zur Synthese eines entsprechenden Bichromophors eingesetzt, so ließen sich die Absorption sowie die Fluoreszenz sogar theoretisch noch weiter in den langwelligen Teil des Spektrums erweitern bzw. verschieben. Da der hier verwendete neuartige Benzoperylenchromophor einen noch höheren Extinktionskoeffizienten aufweist als unsubstituierte Perylenbisimide oder entsprechende OBISIM-Farbstoffe, wie bereits in Kapitel 2.1.3.4 im Zusammenhang mit dem Trisimid **49** beschrieben wurde, lassen sich auf diese Weise effiziente Breitbandfluoreszenzfarbstoffe darstellen. In Bezug auf **97** besitzen die beiden chromophoren Untereinheiten einen relativ großen Überlapp ihrer Absorptionsbanden, sodass eine gezielte Anregung des kürzerwelligen Perylenchromophors nicht gelingt. Bei Anregung bei $\lambda_{exc} = 528$ nm und damit beider Chromophore wird jedoch nur die Fluoreszenz der längerwelligen Benzoperylenuntereinheit detektiert, sodass auch bei diesem Bichromophor von einem effizienten FRET-Übertrag der Anregungsenergie ausgegangen werden kann. Die Fluoreszenzbanden sind in diesem Fall gegenüber denen des strukturell verwandten monochromophoren Farbstoffs **49** leicht hypsochrom verschoben. Als Fluoreszenzquantenausbeute wurde ein Wert von 45% ermittelt, dieser fällt gegenüber **49** mit

einem Wert von 55% nur ein wenig kleiner aus und liegt damit in einem für ähnliche Farbstoffe wie dem monosubstituierten Benzoperylenphenylimidazoloderivat **46** üblichen Bereich.

Wie aus den Absorptionsspektren von bislang im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Verbindungen mit einer Benzoperylentrismideinheit deutlich wird, besitzen solche Derivate neben den für Perylenbisimidfarbstoffe typischen drei Absorptionsbanden eine weitere Absorptionsbande im kurzwelligen Bereich. Durch Substitution des aromatischen Kerns lassen sich die optischen Eigenschaften dieser Verbindungen gezielt beeinflussen, sodass die Absorptionsbanden je nachdem zu kleineren oder größeren Wellenlängen hin verschoben werden. Wie bereits in Kapitel 2.1.3.2 dargelegt wurde, führt beispielsweise ein Phenylimidazol substituent, wie er in *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen* **46** vorhanden ist, zu einer bathochromen Verschiebung. Aufgrund der relativ breiten Absorption der Benzoperylentrismide stellt daher also die Kombination eines entsprechend substituierten mit einem nicht-substituierten Derivat ein einfaches Konzept für die Synthese neuer Breitbandfluoreszenzfarbstoffe dar.

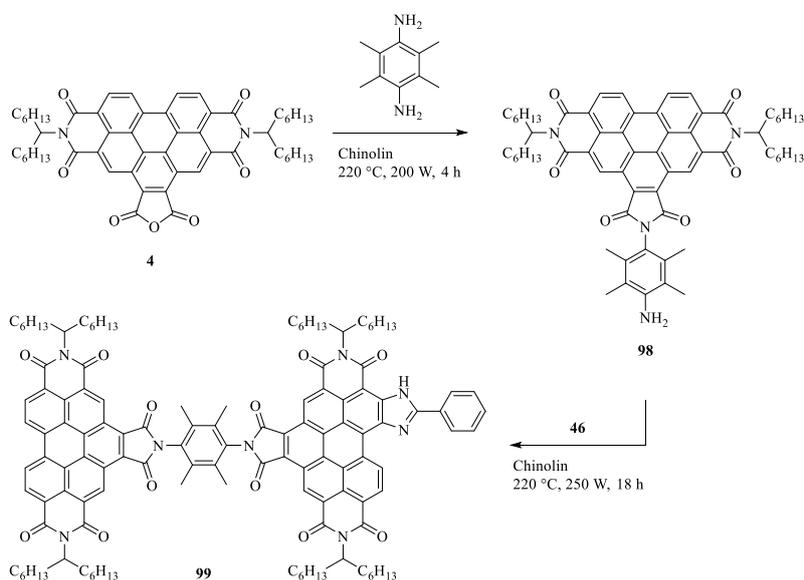
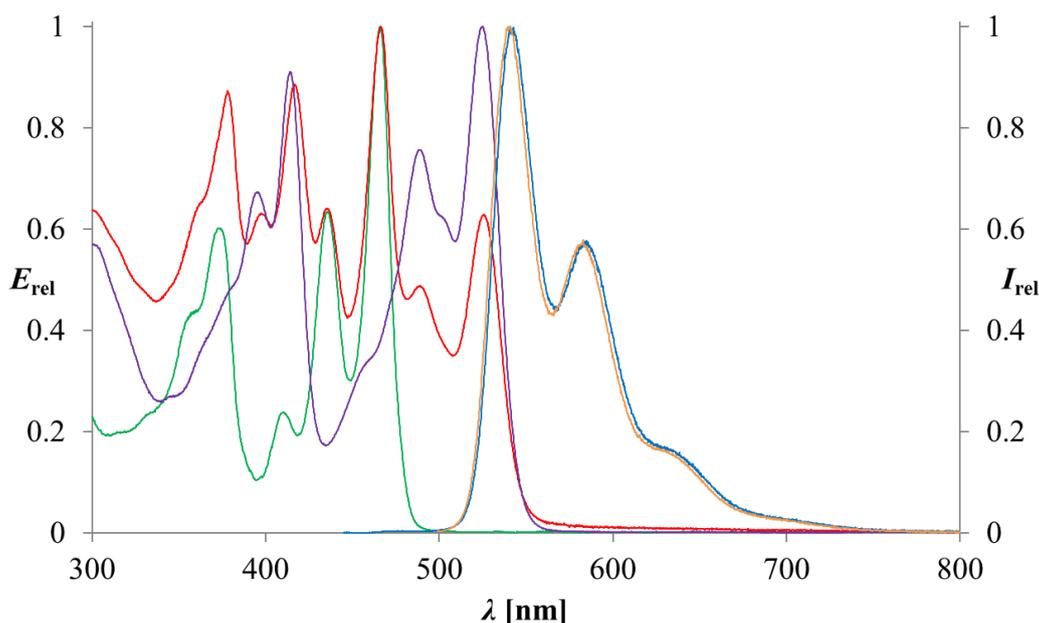


Abb. 96: Synthese des Breitbandfluoreszenzfarbstoffs **99**.

Dies ist in Abb. 96 exemplarisch an der Synthese des Bichromophors **99** gezeigt. Die Synthese des Amins **98** gelingt durch Umsetzung von *S13-Benzoperylen* **4** mit 2,3,5,6-Tetramethylphenyldiamin in einer Synthese-Mikrowellenapparatur in guter Ausbeute von

72%. Die anschließende Kondensationsreaktion von **98** mit dem Farbstoff **46** in Chinolin liefert den Bichromophor **99**, welcher nach mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung analysenrein in einer Ausbeute von 29% erhalten werden kann. **99** konnte vollständig charakterisiert werden, das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung ist in Abb. 97 dargestellt.



*Abb. 97: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (blau) des bichromophoren Farbstoffs **99** im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des monochromophoren unsubstituierten Benzoperyltrisimids **43** (grün) sowie dem Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (orange) des OBISIM-Benzoperyltrisimids **100**.*

Bei Verbindung **100** handelt es sich um das Trisimid, das sich durch Kondensationsreaktion von *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen* **46** mit 1-Hexylheptylamin darstellen lässt und dessen Absorptionsspektrum daher dem der zugehörigen Untereinheit im Bichromophor **99** entspricht.^[84] Abb. 97 zeigt deutlich, wie alle Absorptionsbanden im Spektrum von **100** aufgrund des Phenylimidazolsubstituenten gegenüber denen im Spektrum des unsubstituierten Benzoperyltrisimids **43** bathochrom verschoben sind. Da sich die Absorption des bichromophoren Farbstoffs **99** aus den Absorptionsbanden der monochromophoren Untereinheiten additiv zusammensetzt, verläuft diese somit über die gesamte kurzwellige Hälfte des abgebildeten Spektrums. Die Fluoreszenz des Bichromophors **99** bei Anregung der unsubstituierten Benzoperylenuntereinheit bei $\lambda_{exc} = 435$ nm deckt sich

mit der des monochromophoren Trisimids **100**. Für die Fluoreszenzquantenausbeute wurde ein Wert von 48% ermittelt, dieser liegt damit im für diese Verbindungsklasse üblichen Bereich. Es konnte zudem kein Anteil an Eigenfluoreszenz des kurzwelligen Chromophors beobachtet werden, es muss daher auch bei diesem bichromophoren Farbstoff ein effizienter FRET-Übertrag der Anregungsenergie stattfinden.

2.3.3 Synthese neuer multichromophorer Farbstoffsysteme als molekulare Metamaterialbausteine

Bei Metamaterialien handelt es sich um künstliche, maßgeschneiderte Materialien, die aufgrund ihrer speziellen Form, Geometrie, Anordnung, Größe und Orientierung in einer Weise mit elektromagnetischen Wellen interagieren können, dass sie dadurch neuartige, bislang nicht bekannte Eigenschaften wie beispielsweise negative Brechungsindizes erlangen.^[102] Besonders interessant erscheinen dabei Materialien, die Strahlung im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums manipulieren können und dadurch neuartige optische Eigenschaften aufweisen. Die Strukturgröße solcher Metamaterialien muss allerdings sehr viel kleiner sein als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, welche sie beeinflussen sollen; ihre Herstellung stellt daher eine enorme Herausforderung dar. Neuere Arbeiten um *Langhals* beschäftigen sich mit dem Übertragen dieses Konzepts auf die molekulare Ebene.^[77,84,103] Hierbei werden Benzoperylencarbonsäuretrisimide mittels starrer Spacerfragmente zu *H*-Aggregat-analogen Strukturen verbunden, welche aufgrund ihrer Anordnung auch als Hanteln bezeichnet werden. Durch die im Gegentakt schwingenden Chromophore wird ein oszillierender Verschiebungsstrom induziert, der ein senkrecht auf ihm stehendes magnetisches Moment erzeugt. Das Absorptionsspektrum solcher Verbindungen weist eine Überhöhung der hypsochromen Bande auf, welche auf eine Resonanz dieses magnetischen Moments zurückgeführt werden kann (vgl. Abb. 98).^[77,84,103]

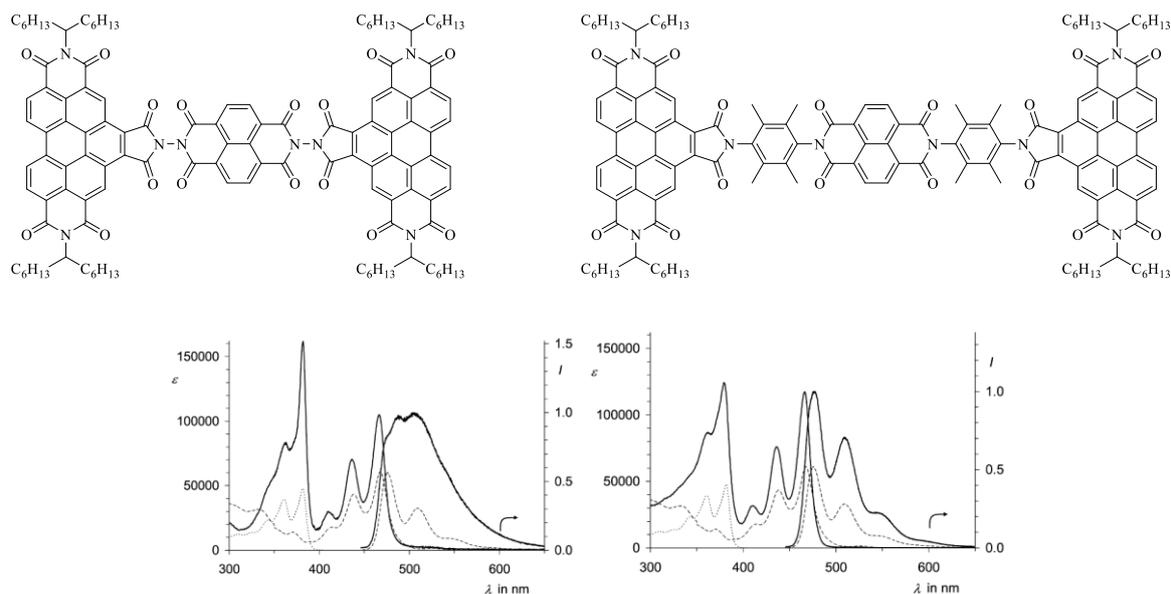


Abb. 98: Oben: Von A. Hofer synthetisierte Metamaterialbausteine. Unten: Dazugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektren (durchgezogene Linie) mit dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der monochromophoren Ausgangssubstanz (gestrichelte Linie) sowie dem Absorptionsspektrum des jeweiligen Naphthalincarbonsäurebisimid-Spacers (gepunktete Linie).^[103]

In vergangenen Arbeiten wurde vornehmlich die Länge des Spacerfragments variiert und eine maximale Überhöhung bei einem interchromophoren Abstand von 22 Å gefunden (vgl. Abb. 98 links).^[77,84,103] Größere wie auch kleinere Abstände führten zu einer Abschwächung dieses Effekts. Für die hier durchgeführten Versuche zur Synthese analoger Bausteine für Metamaterialien sollten daher die eingesetzten Chromophore variiert und ihr Abstand möglichst konstant und nahe am bislang gefundenen Optimum von 22 Å gehalten werden. Die dabei eingesetzten modifizierten Benzoperylenderivate **47** und **48** waren aufgrund der im Rahmen der vorliegenden Arbeit optimierten Bedingungen für die *Diels-Alder-Clar*-Reaktion erstmals (**48**) oder erstmals in größerer Menge (**47**) verfügbar.

Die Syntheseveruche zur Darstellung molekularer Metamaterialbausteine ausgehend von **47** sind in Abb. 99 gezeigt. Bei der Umsetzung von **47** mit **101** in Chinolin bei 150 °C konnte auch nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen nach Aufarbeitung kein Signal der entsprechenden Hantel mittels MALDI-ToF im Rohprodukt nachgewiesen werden. Im DC ließ sich ebenfalls kein Spot beobachten, der auf eine erfolgreiche Produktbildung hindeuten würde. Die Kondensationsreaktion wurde daher unter Einsatz des nächstgrößeren Diamins **102** zur

Verbrückung der Chromophore wiederholt, dabei wurde an Stelle von Chinolin eine Imidazolschmelze unter Zusatz von wenig Toluol verwendet. Auf diese Weise gelang die Synthese der Hantel **103** in einer Ausbeute von 5%. Die Verbindung konnte vollständig charakterisiert werden.

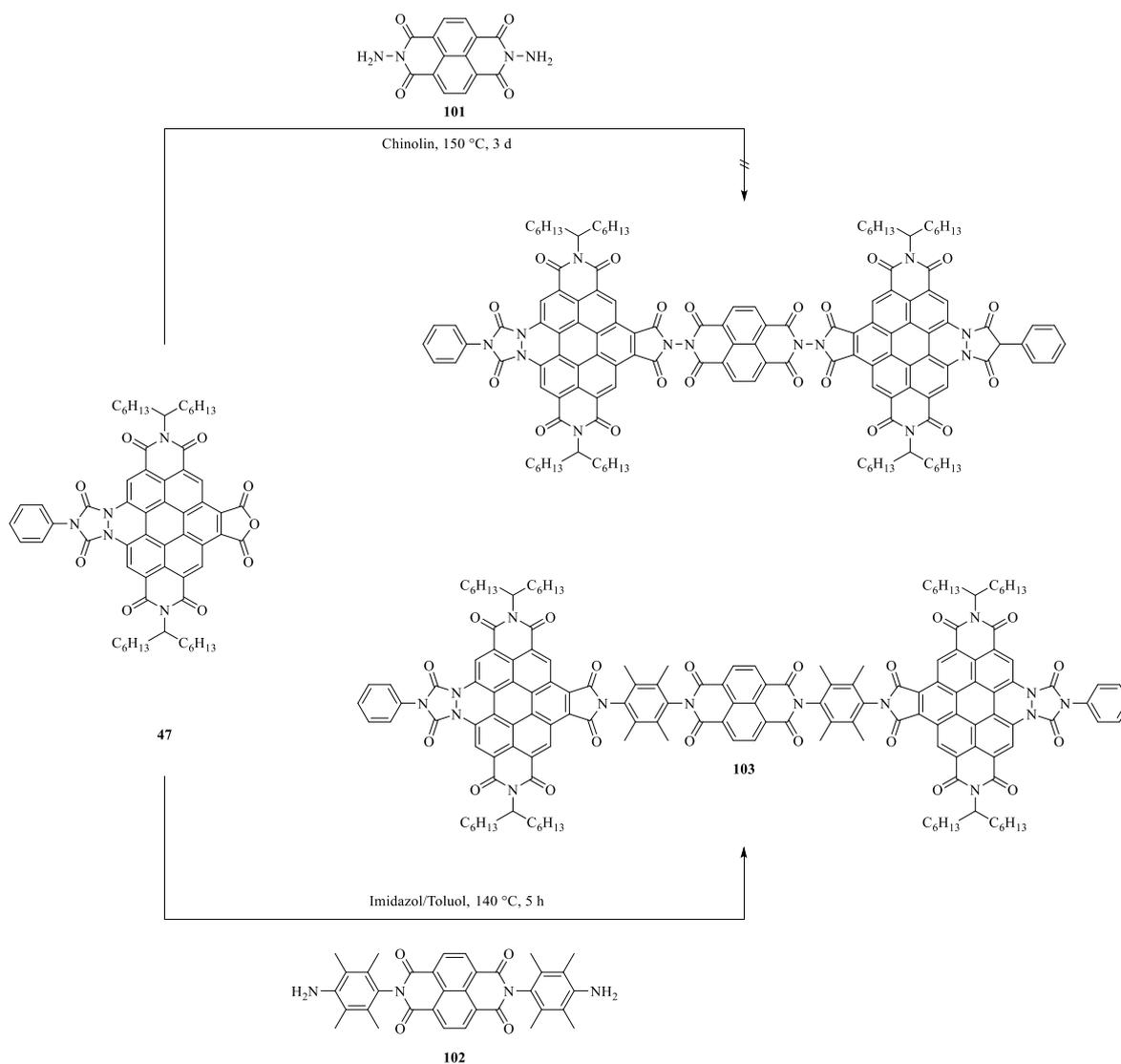


Abb. 99: Syntheserversuche zur Darstellung molekularer Metamaterialbausteine ausgehend von **47**.

Die Synthese der Diamine **101** und **102** gelingt leicht entsprechend den Vorgaben in der Literatur über Kondensationsreaktion von Naphthalintetracarbonsäurebis-anhydrid in einer Imidazolschmelze mit Hydrazin-Hydrat (**101**) bzw. mit 2,3,5,6-Tetramethylphenyldiamin (**102**).^[77,84,103]

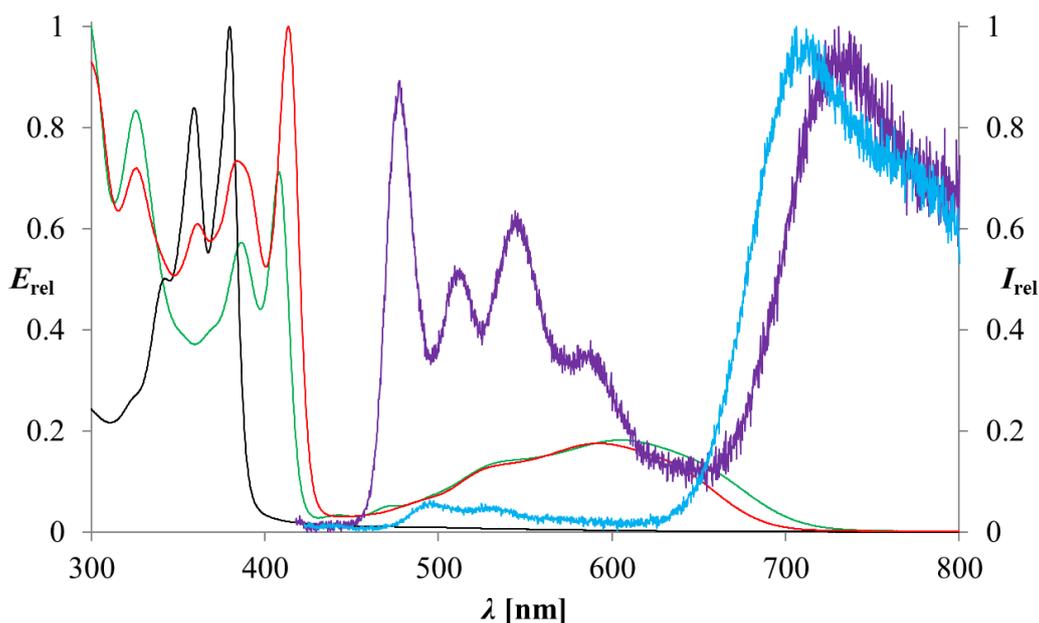


Abb. 100: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (türkis) der Hantel **103** im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett) des monochromophoren modifizierten Benzoperylenfarbstoffs **47** sowie dem Absorptionsspektrum (schwarz) des Naphthalincarbonsäurebisimidspacers **102**.

Abb. 100 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **103**. Durch Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des monochromophoren Edukts **47** lässt sich eine Überhöhung der kurzwelligen Bande mit einem Maximum bei 413 nm erkennen, die zwar aufgrund des längeren Spacerfragments nicht so stark ausgeprägt, jedoch eindeutig erkennbar ist (vgl. auch Abb. 98). Wie auch bei ähnlichen Metamaterialbausteinen mit modifizierter Benzoperyleneinheit ist diese Überhöhung allerdings nicht im Einklang mit dem Absorptionsbereich der Naphthalineinheit, sondern erscheint bei längerwelligen Übergängen.^[84] Die Verbindung emittiert bei Anregung in diesem Bereich wie auch das Edukt über einen relativ breiten Bereich des Spektrums. Das Fluoreszenzmaximum ist allerdings mit 706 nm gegenüber dem Edukt mit einem Maximum von 731 nm leicht hypsochrom verschoben, zudem fällt die Fluoreszenzemission im Bereich zwischen 450 und 650 nm wesentlich geringer aus. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt wie auch bei der monochromophoren Ausgangssubstanz weniger als 1 Prozent und ist damit äußerst gering, was sich auch am Rauschen beider Fluoreszenzbanden zeigt und typisch ist für derart substituierte Perylencarbonsäureimide (vgl. Kapitel 2.1.3.3).

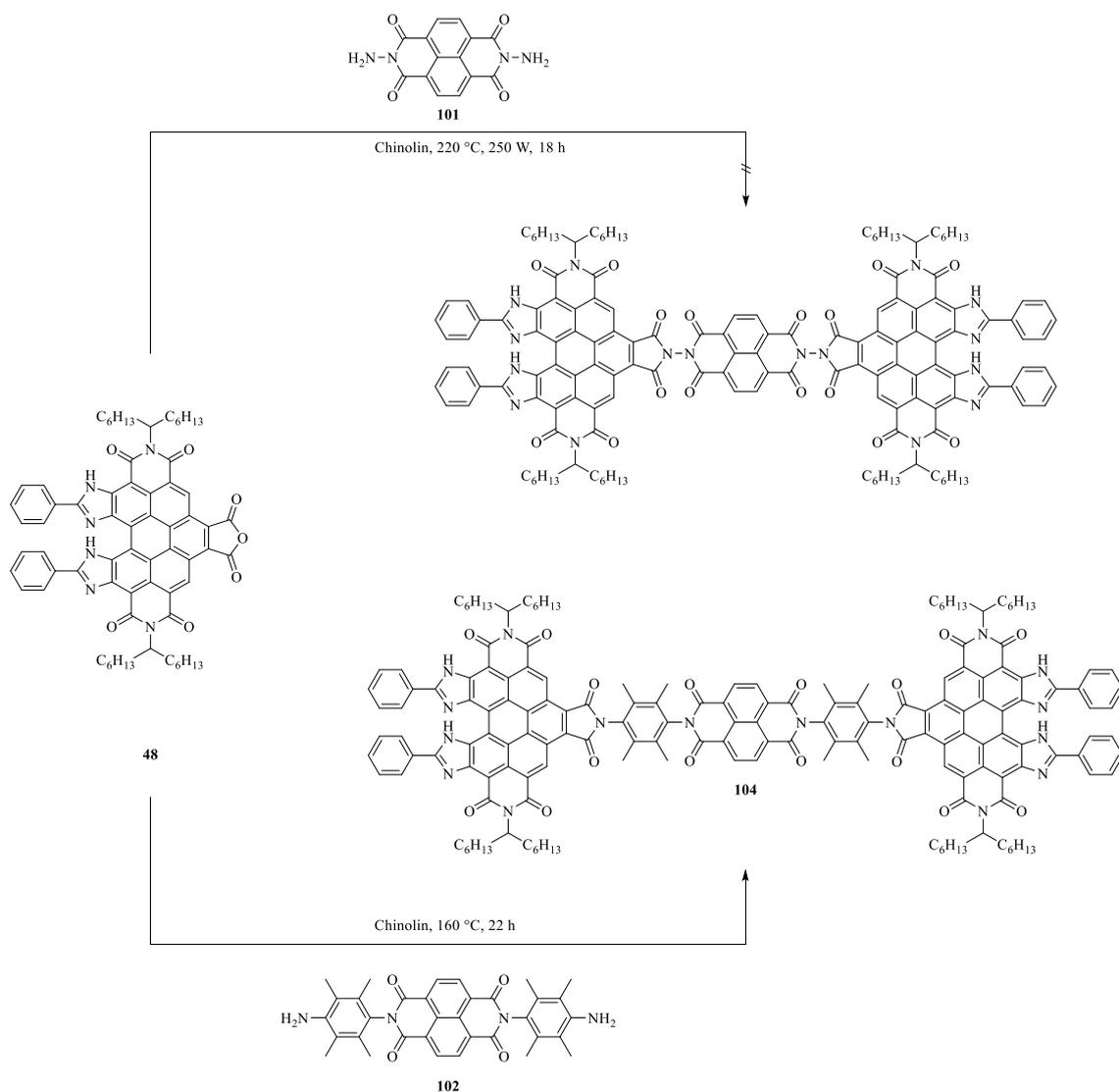


Abb. 101: Syntheseveruche zur Darstellung molekularer Metamaterialbausteine ausgehend von **48**.

Zur Synthese von Metamaterialbausteinen ausgehend von *S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylen* **48** wurde dieses zunächst in Chinolin in einer Mikrowellen-Syntheseapparatur mit dem Diamin **101** umgesetzt. Wie auch bei der Umsetzung von **47** mit diesem Diamin konnte eine erfolgreiche Synthese der entsprechenden Hantel nicht bestätigt werden. Die Umsetzung von **48** mit dem Diamin **102** in Chinolin lieferte jedoch die Hantel **104** in einer Ausbeute von 13%. Die Charakterisierung der Verbindung gelang vollständig. Abb. 102 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Farbstoffs.

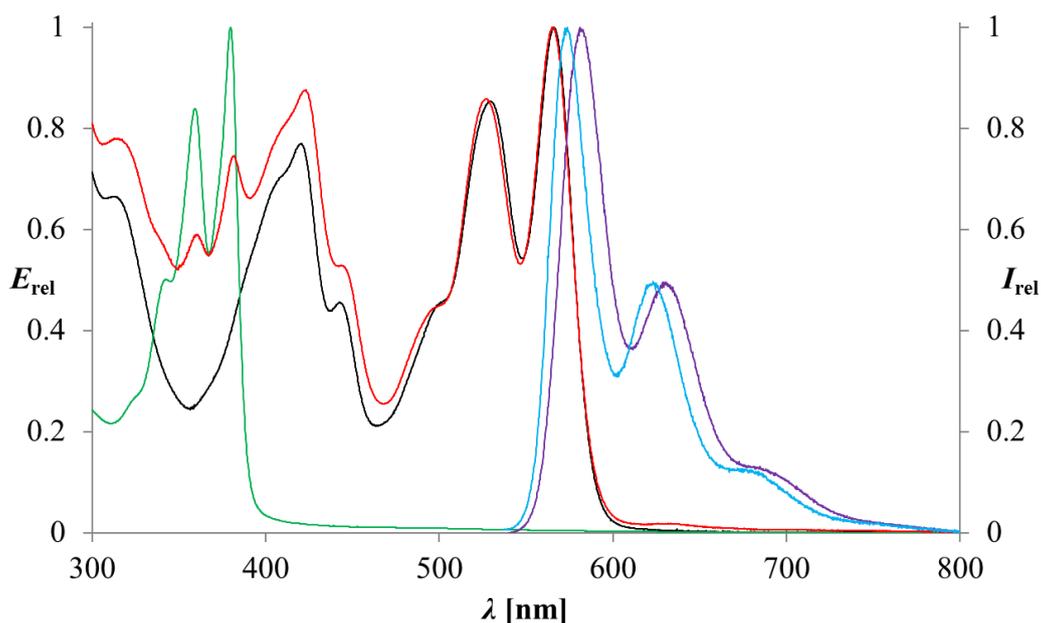


Abb. 102: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (türkis) der Hantel **104** im Vergleich zu dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des strukturell verwandten, modifizierten Benzopyrroloneisimids **49** sowie dem Absorptionsspektrum (grün) des Naphthalincarbonsäurebisimidspacers **102**.

Die erfolgreiche Darstellung der Hantel **104** kann anhand der zusätzlichen Banden im Absorptionsspektrum der Verbindung mit Maxima bei 360 und 380 nm nachvollzogen werden, welche durch die Naphthalineinheit zustande kommen. Das Absorptionsspektrum ist ansonsten nahezu deckungsgleich mit dem des monochromophoren, strukturell verwandten Trisimids **49**, allerdings lässt sich wie auch bei den bislang diskutierten Metamaterialbausteinen dieses Aufbaus im kurzwelligen Bereich eine leichte Überhöhung der entsprechenden kurzwelligen Bande beobachten. Wie auch bei der Hantel **103** sind die Banden im Fluoreszenzspektrum gegenüber denen des monochromophoren Farbstoffs **49** leicht hypsochrom verschoben. Für die Fluoreszenzquantenausbeute wurde ein Wert von 45% ermittelt.

Zum Vergleich sollten nun entsprechende *J*-Aggregat-analoge Strukturen aufgebaut werden, bei denen folglich eine lineare Orientierung der Übergangsdipolmomente vorliegt. Hierfür wurde zunächst *S19-OBISIM-MIMA-a* **37a** mit dem Diamin **102** in einer Imidazolschmelze umgesetzt (Abb. 103):

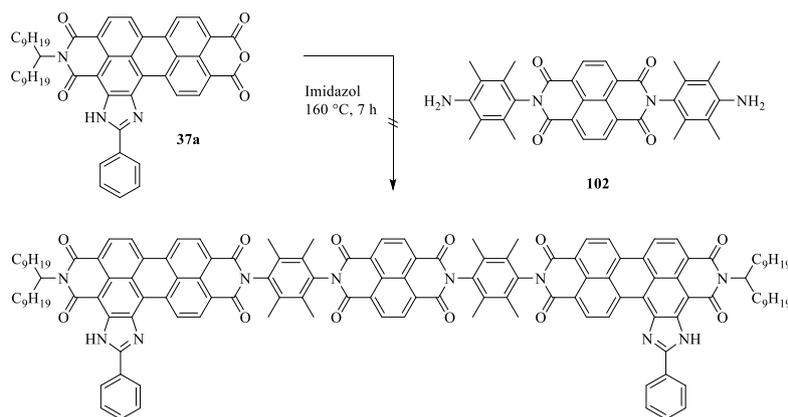


Abb. 103: Syntheseversuch zur Darstellung eines *J*-Aggregat-analogen Multichromophors ausgehend von **37a**.

Nach der Aufarbeitung konnten jedoch lediglich die Edukte im Rohprodukt identifiziert werden, weder die Analyse mittels MALDI-ToF noch DC ergaben Hinweise auf eine erfolgreiche Synthese. Es konnten auch keine Signale gefunden werden, die auf die Bildung eines bichromophoren Intermediats hindeuteten.

Wie anhand der Synthese des Bichromophors **96** gezeigt werden konnte, ist die Kondensationsreaktion eines Amins mit einer Fünfring-Anhydridfunktion gegenüber der mit einer Sechsring-Anhydridfunktion stark bevorzugt. Die erfolgreiche Darstellung der Hanteln **103** und **104** im Vergleich zur nicht erfolgten Reaktion von **37a** mit dem Diamin **102** gemäß Abb. 103 lässt darauf schließen, dass die Reaktivität einer Fünfring-Anhydridfunktion in diesem Kontext im Vergleich generell erhöht ist. In einem weiteren Versuch zur Darstellung einer entsprechenden *J*-Aggregat-analogen Struktur wurde daher an Stelle des *OBISIM*-Farbstoffs **37a** das Coronenmonoimid-Monoanhydrid **60** eingesetzt, außerdem wurde als Lösungsmittel Chinolin gewählt und die Reaktionszeit erhöht (Abb. 104).

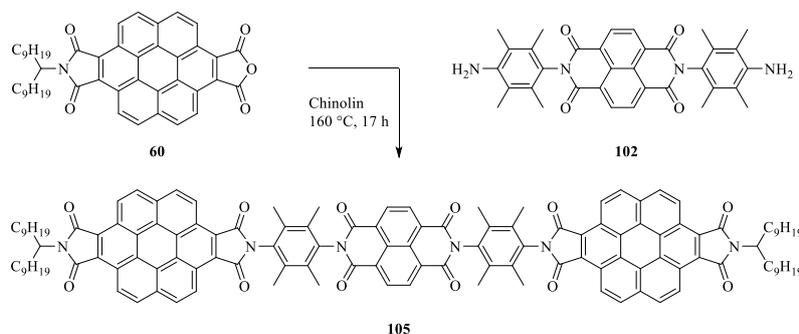
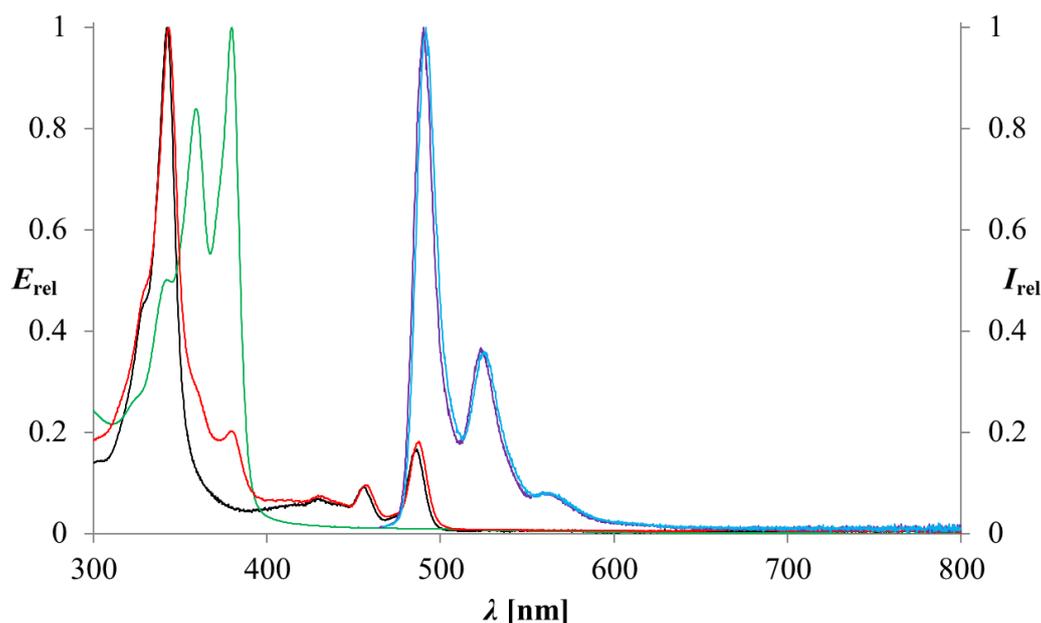


Abb. 104: Synthese eines *J*-Aggregat-analogen Multichromophors ausgehend von **60**.

Nach Aufarbeitung sowie mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der Trichromophor **105** in einer Ausbeute von 4% erhalten werden. Die Charakterisierung des Farbstoffs gelang insbesondere über die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, welches aufgrund der hohen Symmetrie der Verbindung erwartungsgemäß übersichtlich ausfiel. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ist in Abb. 105 gezeigt.



*Abb. 105: Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (türkis) des Trichromophors **105** im Vergleich zu dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des monochromophoren Coronenbisimids **54** sowie dem Absorptionsspektrum (grün) des Naphthalincarbonsäurebisimidspacers **102**.*

Wie zu erwarten unterscheidet sich das Absorptionsspektrum von **105** von dem des monochromophoren Coronenbisimids **54** lediglich durch eine langwellige Schulter der dominanten kurzwelligen Bande, welche durch die Naphthalinuntereinheit zustande kommt und damit gleichzeitig die Struktur der Verbindung bestätigt. Es ist keine Überhöhung dieser Bande zu beobachten, wie sich auch durch Vergleich mit den längerwelligen, weniger intensiven Banden zeigt. Diese sind aufgrund der linearen Anordnung der Chromophore minimal bathochrom verschoben. Dies gilt ebenso für die Bandenstruktur der Fluoreszenzemission bei Anregung der langwelligen Bande bei 457 bzw. 455 nm. Hierfür wurde eine Fluoreszenzquantenausbeute von 39% ermittelt, welche mit der des monochromophoren Bisimids **54** (42%) vergleichbar ist.

Das Phänomen der Überhöhung der kurzwelligen dominanten Bande in den Absorptionsspektren der *H*-Aggregat-analogen Hanteln **103** und **104** konnte also durch das Fehlen dieses Effekts im Spektrum der strukturell verwandten, *J*-Aggregat-analogen Verbindung **105** verifiziert werden. Aufgrund des Spacerfragments, welches für eine ausreichende Separierung der Chromophore sorgt, sind hier auch keine konstruktiven Excitonenwechselwirkungen in Form eines überproportionalen Anstiegs der molaren Extinktion zu beobachten, wie sie u. a. bei den von *W. Jona* synthetisierten Intensiv-Farbstoffen durch die lineare Annäherung mehrerer Chromophore bis auf den Abstand einer Einfachbindung auftreten.^[95,104]

2.4 **Synthese von Azulen-basierten multichromophoren Systemen**

2.4.1 **Synthese von funktionalisierten Azulenderivaten für die Darstellung Azulen-basierter Multichromophore**

Die Synthese neuartiger Azulen-Multichromophore ist vor allem aufgrund der besonderen Eigenschaft des Azulens interessant, aus dem zweiten angeregten Zustand zu fluoreszieren, was durch den großen energetischen Abstand des S_2 - vom S_1 -Zustand und der damit einhergehenden Verlangsamung der strahlungsfreien Relaxation bedingt wird. Azulen ist damit eine der wenigen Substanzen, welche die Regel von *Kasha* verletzen, wonach die Fluoreszenzemission vom untersten Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes erfolgt.^[16] Die Verknüpfung von Azulen mit weiteren Chromophoren besitzt daher großes Potential, zu neuartigen, auch im Hinblick auf FRET-Aktivität vielversprechenden multichromophoren Systemen mit interessanten optischen Eigenschaften zu gelangen. Die Synthese und Analyse solcher Verbindungen wird jedoch durch die niedrige Fluoreszenzquantenausbeute des Azulens, dessen verhältnismäßig niedrigem Extinktionskoeffizienten und insbesondere durch die hohe Lichtempfindlichkeit entsprechender multichromophorer Farbstoffe stark erschwert.^[53] Daher sollte die Verknüpfung von Azulen und weiteren Chromophoren auf mehreren Wegen realisiert werden. Als Methoden wurden wie auch bei den Perylen-basierten Multichromophoren die Kondensationsreaktion eines Amins mit einer Anhydridfunktion sowie die metallorganische Kupplungsreaktion nach *Suzuki*^[91] gewählt, da beide, wie bereits in Kapitel 2.2.6 erläutert wurde, häufig verwendete Reaktionstypen darstellen, die entsprechende Produkte in guten Ausbeuten liefern und eine feste Orientierung der Chromophore zueinander ermöglichen.

Die *Miyaura*-Borylierung von Azulen gelingt über eine C-H-Aktivierungsmethode ausgehend von Bis(pinakolato)dibor unter Einsatz eines speziellen Iridiumkatalysators (Abb. 106).^[105,106] Das Produkt kann als funktionalisierte Vorstufe anschließend in der *Suzuki*-Kupplung eingesetzt werden.

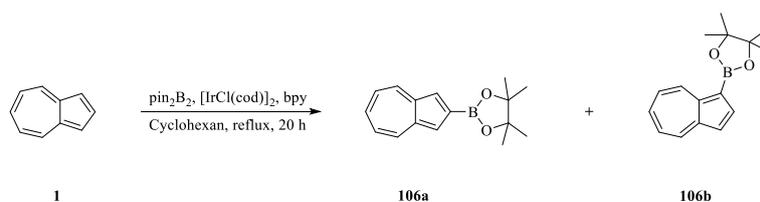


Abb. 106: Miyaura-Borylierung von Azulen.^[105]

Bei dieser Reaktion werden zwei Isomere erhalten, die sich optisch ausreichend voneinander unterscheiden und dementsprechend bei der säulenchromatographischen Aufreinigung gut voneinander trennen lassen. Eine lange Säule mit guter Trennleistung verhindert konsequenterweise die Bildung einer Mischfraktion. Azulene wird hierbei in 2-Position (**106a**) und in 1-Position (**106b**) boryliert, wobei die 2-Position stark bevorzugt ist, sodass das Verhältnis der Ausbeuten der Isomere etwa 7:1 beträgt. Bei den weiteren metallorganischen Kupplungsreaktionen nach *Suzuki*^[91] kam daher aufgrund der besseren Verfügbarkeit zunächst das Isomer **106a** zum Einsatz.

Die Synthese aminofunktionalisierter Azulenderivate gelingt durch Umsetzung von Azulene mit Nitroethen in Gegenwart von Ameisensäure mit anschließender Reduktion der auf diese Weise erhaltenen Nitroverbindungen nach *Béchamp* (Abb. 107).^[107]

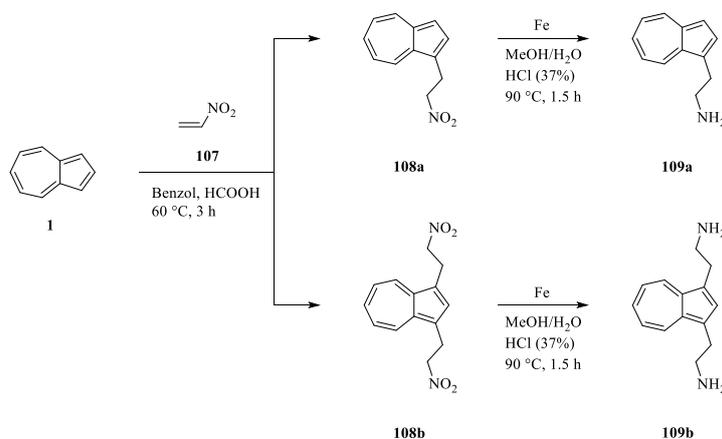


Abb. 107: Synthese aminofunktionalisierter Azulenderivate.^[107]

Die Reaktion mit Nitroethen ergibt neben der monosubstituierten Azulenverbindung auch die disubstituierte Variante, welche hierbei als Hauptprodukt vorliegt. Das bislang nicht literaturbekannte Diamin **109b** kann analog der Literaturvorschrift zur Synthese von **109a** dargestellt werden. Im Gegensatz zu **109a** gelang die säulenchromatographische Aufreinigung des Diamins jedoch aufgrund starker Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial nicht, es wurde daher als Rohprodukt weiter eingesetzt.

Nitroethen **107** kann leicht über Dehydratation von 2-Nitroethanol mit Phthalsäureanhydrid hergestellt werden. Es wird als Destillat aus dem Reaktionsgefäß gewonnen und kann als benzolische Lösung über einen längeren Zeitraum gelagert werden (Abb. 108).^[108]

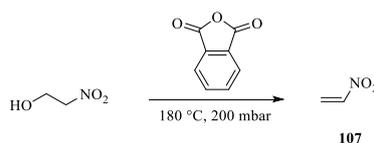


Abb. 108: Synthese von Nitroethen.^[108]

2.4.2 Synthese von Azulen-Perylen-Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung

Da die *Suzuki*-Kupplung die Verknüpfung zweier Aromaten ermöglicht, eignet sich diese in diesem Kontext insbesondere zur Modifikation des Perylengerüsts am aromatischen Kern. In diesem Fall sind der Perylen- und der Azulenchromophor nicht wie bei den bisher diskutierten Multichromophoren elektronisch voneinander entkoppelt, sondern direkt miteinander verbunden. Ein solches Molekül lässt sich durch Bromierung am aromatischen Kern von *S13*-Perylenbisimid **3** und anschließender Reaktion mit dem borylierten Azulenderivat **106a** unter *Suzuki*-Bedingungen realisieren (Abb. 109).

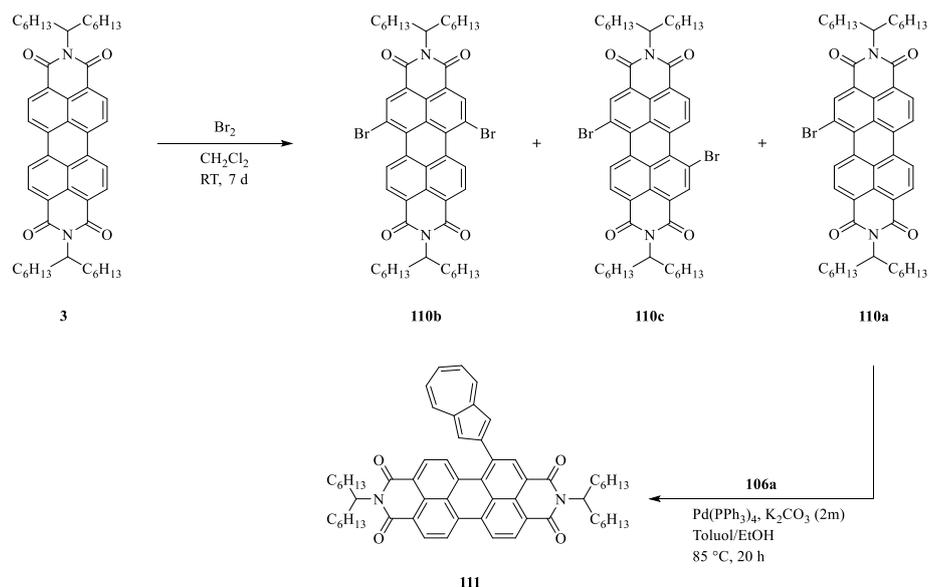


Abb. 109: Synthese des direkt verknüpften Azulen-Perylen-Bichromophors **111**.

Die Bromierung von Perylenbisimiden durch die Umsetzung in einer Mischung aus Dichlormethan und Brom bei Raumtemperatur ist literaturbekannt und ergab in diesem Fall eine Ausbeute von 21% für den monobromierten Farbstoff **110a** und 28% für eine Mischung der beiden doppelt bromierten Isomere **110b** und **110c**, deren Trennung aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften nicht gelang.^[109] Das einfach substituierte Derivat **110a** kann anschließend mit dem funktionalisierten Azulenderivat zum Farbstoff **111** umgesetzt werden. Der Molekülpeak kann nach Aufarbeitung im Rohprodukt eindeutig mittels MALDI-ToF nachgewiesen werden, die Verbindung erwies sich aber als derart empfindlich, dass eine säulenchromatographische Aufreinigung, auch unter Lichtausschluss und mit möglichst kurzer Verweildauer, nicht gelang, sondern im Gegenteil eine rasche Zersetzung beobachtet werden konnte, weshalb das Eluat insgesamt auch mehr Banden im DC zeigte als das Rohprodukt. Die erfolgreiche Synthese kann also bestätigt werden, eine Isolierung der reinen Verbindung und dementsprechend eine Charakterisierung gelang jedoch nicht.

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch die Umsetzung des *OBISIM*-Derivats **112**, das am Phenylrest in *para*-Stellung ein Bromatom trägt, mit dem borylierten Azulenderivat **106a** unter *Suzuki*-Bedingungen (Abb. 110).

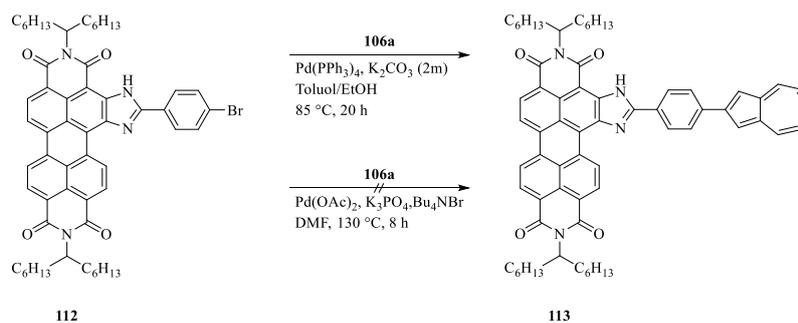


Abb. 110: Synthese des direkt verknüpften Azulen-OBISIM-Bichromophors **113**.

Die Synthese von **112** gelingt wie bereits von *S. Kinzel*^[75] beschrieben analog zur Synthese nicht-bromierter *OBISIM*-Farbstoffe über Umsetzung von *S13-Perylenbisimid 3* in einer Schmelze aus 4-Brombenzonnitril unter Zugabe von hochreinem Natriumamid. *S. Kinzel* gelang über die *Suzuki-Miyaura-Reaktion* bereits die Kupplung von **112** mit Phenylboronsäure.^[75] Eine erfolgreiche Synthese des entsprechenden Bisarylderivats konnte jedoch nur nach Zugabe von Tetrabutylammoniumbromid beobachtet werden, welches wie in der Literatur beschrieben die Reaktivität der intermediär gebildeten Palladiumspezies stark erhöht, wodurch die Reaktion beschleunigt wird. Eine Umsetzung von **112** mit dem borylierten Azulenderivat **106a** unter den von *S. Kinzel* angegebenen Bedingungen führte jedoch nicht zu einer erfolgreichen Verknüpfung der Aromaten. Da die Löslichkeit des Perylenbisimids **112** in DMF sehr schlecht ausfiel, wurde ein zweiter Versuch in einem Toluol/Ethanol-Gemisch unter Einsatz einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung als Base und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator durchgeführt. Die erfolgreiche Synthese konnte durch eine massenspektrometrische Analyse bestätigt werden. Die Lichtempfindlichkeit des Produkts **113** bedingte eine Durchführung der säulenchromatographischen Aufreinigung unter Lichtausschluss; da jedoch offenbar nur eine geringe Menge der Substanz bei der Reaktion entstand, gelang eine Isolierung der Reinsubstanz trotz mehrmaliger Aufreinigungsversuche nicht.

2.4.3 Synthese von Azulen-Perylen-Multichromophoren über Kondensationsreaktionen

Die Kondensationsreaktion der hier beschriebenen aminofunktionalisierten Azulenverbindungen mit Perylenverbindungen, welche eine Anhydridfunktion tragen, führt zu multichromophoren Systemen, bei denen die Chromophore elektronisch voneinander entkoppelt sind. Hierfür sollte das leicht und in guten Ausbeuten zugängliche Diamin **109b** mit verschiedenen Perylenmonoimid-monoanhydriden umgesetzt werden, welche aufgrund unterschiedlicher Substitution am aromatischen Kern in unterschiedlichen Bereichen des sichtbaren Spektrums absorbieren, und die entsprechenden trichromophoren Produkte hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und insbesondere FRET-Aktivität analysiert werden.

Zunächst sollte über Kondensationsreaktion eine Verknüpfung des Diamins **109b** mit dem doppelt substituierten Perylenfarbstoff **41** erfolgen, der ähnlich wie Azulen ebenfalls Absorptionsbanden im kurzwelligen und langwelligen Bereich besitzt (Abb. 111).

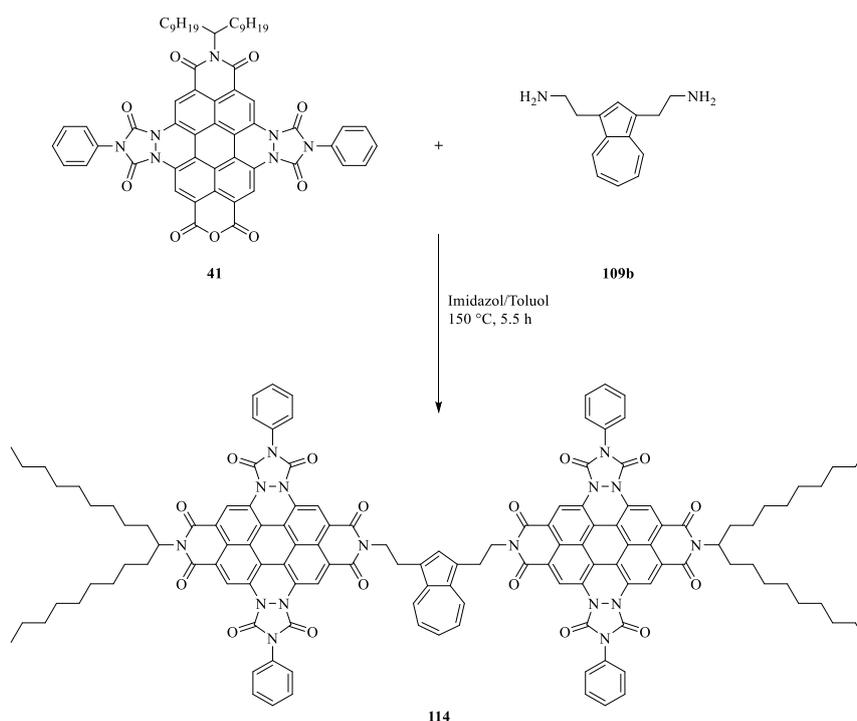


Abb. 111: Synthese des Azulen-Perylen-Trichromophors **114**.

Die Reaktion der hierbei eingesetzten Edukte in einer Imidazolschmelze unter Lichtausschluss führte nach Aufarbeitung zu einem Rohprodukt, dessen massenspektrometrische Analyse mittels MALDI-ToF den Molekülpeak der entsprechenden trichromophoren Verbindung **114** zeigte. Im DC konnte eine Lichtempfindlichkeit bestimmter Banden dieses Rohprodukts nachgewiesen werden, die säulenchromatographische Aufreinigung wurde daher unter Lichtausschluss durchgeführt. Dabei erwies sich die Auftrennung der einzelnen Bestandteile aufgrund der Größe des trichromophoren Produkts und der damit verbundenen Breite der zugehörigen Bande sowie dem Tailen von Resten des Edukts **41** als äußerst anspruchsvoll. Es gelang eine produktthaltige Fraktion zu isolieren, die allerdings noch weitere Verunreinigungen aufwies sowie eine sehr geringe Masse besaß. Es wurde daher davon ausgegangen, dass der Trichromophor **114** in Spuren entstanden ist, die Möglichkeit einer Isolierung als Reinsubstanz wurde allerdings als sehr unwahrscheinlich angesehen und darum nicht weiter verfolgt.

In einer weiteren Kondensationsreaktion sollte eine Verknüpfung des Diamins **109b** mit *S13-OBISIM-MIMA-a* **35a** erreicht werden, das Absorptionsbanden im langwelligen Bereich des Spektrums besitzt und zudem über eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute verfügt. Abb. 112 zeigt die Synthese des entsprechenden Trichromophors:

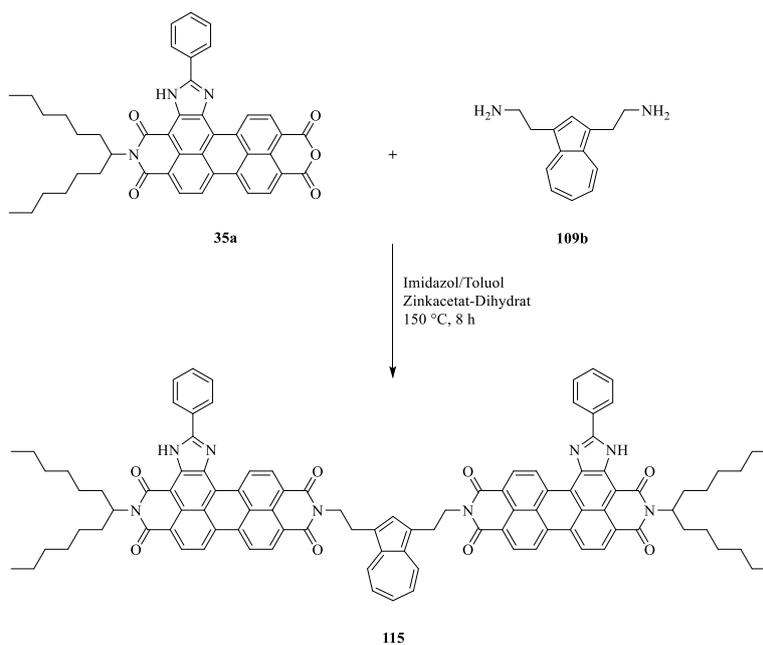


Abb. 112: Synthese des Azulen-Perylen-Trichromophors **115**.

In der massenspektrometrischen Analyse des Rohprodukts nach Aufarbeitung konnte der Molekülpeak des Trichromophors **115** identifiziert und somit eine erfolgreiche Darstellung verifiziert werden. Die weitere säulenchromatographische Aufarbeitung unter Lichtausschluss erwies sich jedoch als ähnlich schwierig wie die der trichromophoren Verbindung **114**. Dennoch gelang es, das Produkt in Form eines dunkelvioletten Feststoffes in ausreichender Reinheit zu isolieren. Abb. 113 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung:

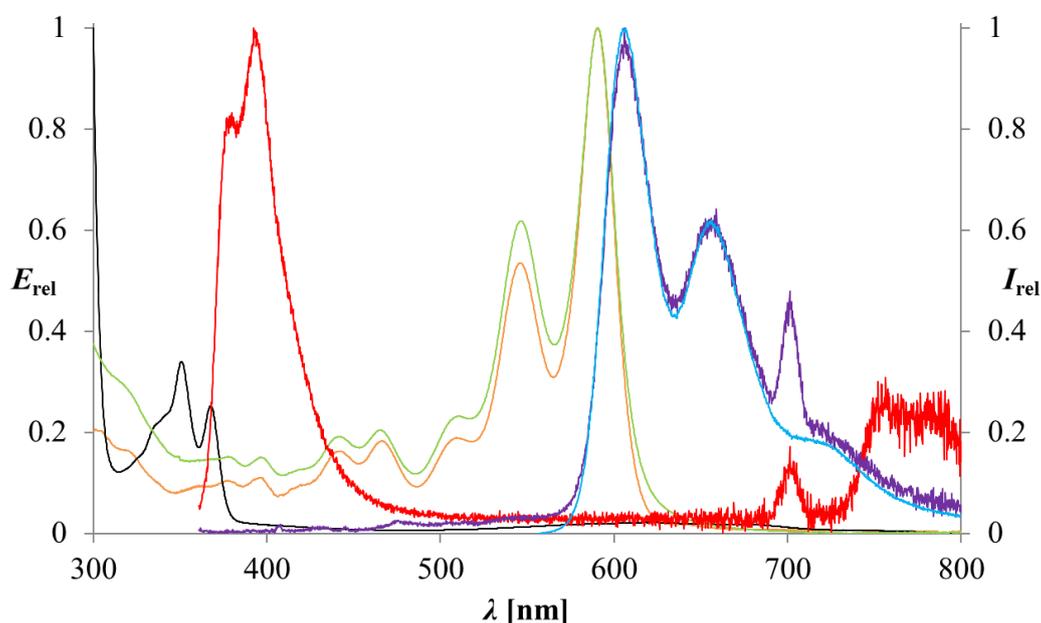


Abb. 113: Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett: $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$ / türkis: $\lambda_{\text{exc}} = 546 \text{ nm}$) des Azulen-Perylen-Trichromophors **115** im Vergleich zum Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des monochromophoren Diamins **109b** sowie dem Absorptionsspektrum (orange) des OBISIM-Perylenbisimids **69**.

Auch aufgrund der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten wird der Anteil des Azulenchromophors im Absorptionsspektrum des Trichromophors von den Absorptionsbanden des doppelt vorhandenen OBISIM-Chromophors überlagert, die Absorptionsbande des monochromophoren Azulenderivats **109b** bei 351 nm lässt sich dennoch als äußerst niedrige Erhöhung im Spektrum des Trichromophors **115** wiederfinden. Der übrige Absorptionsbereich entspricht im Wesentlichen der Bandenstruktur des OBISIM-Perylenbisimids **69**. Die kurzwellige Bande im Fluoreszenzspektrum des Edukts **109b** zeigt, dass auch bei diesem Azulenfarbstoff die Fluoreszenz zumindest zum Großteil aus dem

S₂-Zustand stattfindet. Wie sich am relativ groben Verlauf der Bande erkennen lässt, ist jedoch auch hier die Fluoreszenzquantenausbeute sehr niedrig, sodass der Großteil der Anregungsenergie vermutlich über strahlungsfreie Relaxation verloren geht. Bei dem relativ scharfen Signal bei 701 nm handelt es sich um ein Artefakt, das aufgrund von Beugungseffekten am Gitter des Monochromators bei doppelter Anregungswellenlänge entsteht und daher vernachlässigt werden muss. Im langwelligen Bereich ist eine weitere Bande zu beobachten, welche möglicherweise auf einen Anteil an Fluoreszenz aus dem ersten angeregten Zustand hindeutet. Das Fluoreszenzspektrum des Trichromophors **115** bei Anregung im Absorptionsbereich des Azulenchromophors bei 351 nm deckt sich mit dem bei Anregung der langwelligen *OBISIM*-Chromophore, mit Ausnahme des zuvor diskutierten Artefakts bei doppelter Anregungswellenlänge. Da die beiden langwelligen Perylenchromophore ebenfalls eine Absorption im hypsochromen Bereich aufweisen, welche sich mit den Absorptionsbanden des Azulenchromophors überlagert, zusätzlich die Fluoreszenzquantenausbeute äußerst gering ausfällt und auch aufgrund der nicht vollständigen Reinheit des Trichromophors **115** gelang es nicht herauszuarbeiten, ob bei dieser Verbindung tatsächlich ein Übertrag der Anregungsenergie vom kurzwelligen Azulenchromophor auf die langwelligen *OBISIM*-Chromophore stattfindet.

Durch analoge Reaktion von *S13-MIMA* **31** mit dem Diamin **109b** lässt sich der entsprechende Trichromophor **116** darstellen (Abb. 114).

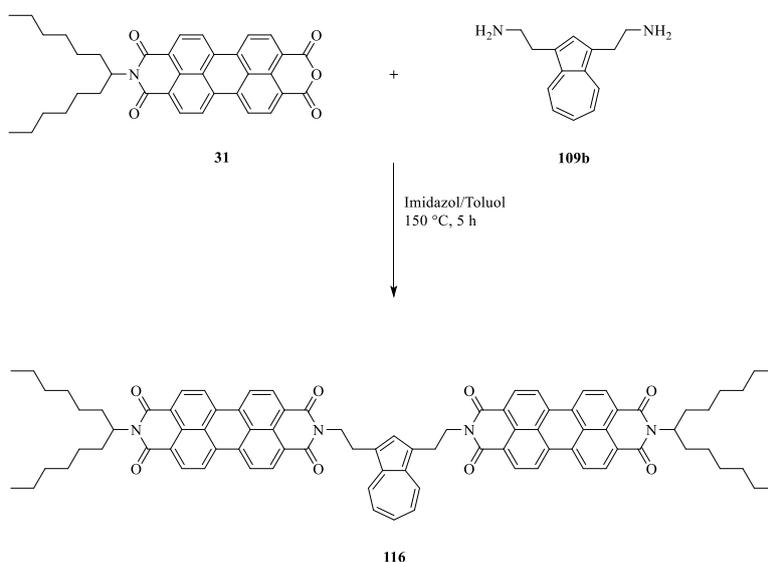
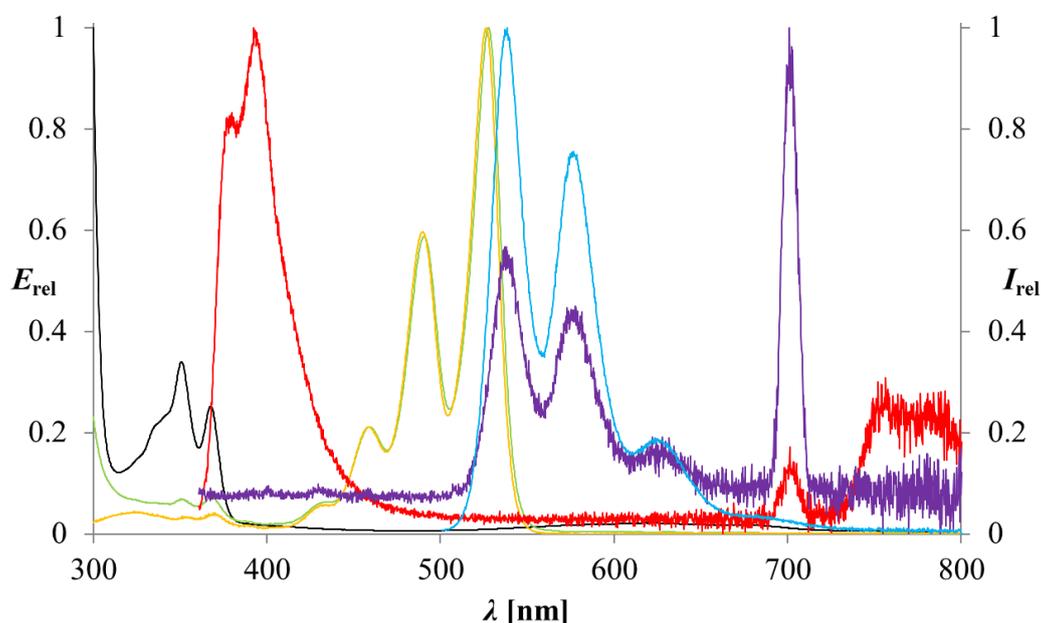


Abb. 114: Synthese des Azulen-Perylen-Trichromophors **116**.

Dieser erwies sich wie auch die zuvor synthetisierten Azulen-Perylen-Verbindungen ebenfalls als äußerst photosensitiv. Die leichtere Zugänglichkeit des Perylen-basierten Edukts **31** im Vergleich zu den für die Synthesen von **114** und **115** eingesetzten Derivaten, zusammen mit der offenbar höheren Reaktivität von **31** in der Kondensationsreaktion erlaubte jedoch die Darstellung einer größeren Menge des Trichromophors **116**, welcher nach mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 23.9% in nahezu analysenreiner Form gewonnen werden konnte. Der Farbstoff konnte vollständig charakterisiert werden, die optischen Eigenschaften sind anhand des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums in Abb. 115 verdeutlicht:



*Abb. 115: Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett: $\lambda_{exc} = 351$ nm / türkis: $\lambda_{exc} = 491$ nm) des Azulen-Perylen-Trichromophors **116** im Vergleich zu dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des monochromophoren Diamins **109b** sowie dem Absorptionsspektrum (orange) von S13-Perylenbisimid*

3.

Das Absorptionsspektrum des Trichromophors **116** deckt sich weitestgehend mit dem des entsprechenden monochromophoren Farbstoffs S13-Perylenbisimid **3**, der Anteil der Absorption des Azulenchromophors im kurzwelligen Bereich ist nicht besonders stark ausgeprägt, lässt sich jedoch gut erkennen. Das Fluoreszenzspektrum der Verbindung bei Anregung bei 351 nm wird vom Artefakt bei doppelter Anregungswellenlänge dominiert, stimmt ansonsten aber im Wesentlichen mit dem Fluoreszenzspektrum bei Anregung der

längerwelligen Peryleneinheit bei 491 nm überein. Bei 400 nm ist zudem eine geringe Erhöhung im Verlauf des Fluoreszenzspektrums zu beobachten, welche damit nahe an der Fluoreszenzemission aus dem S₂-Zustand des reinen Azulenchromophors liegt. Sie hebt sich allerdings nicht signifikant genug von der Grundlinie ab, um die Annahme zu stützen, dass es sich hierbei um einen Anteil an S₂-Fluoreszenz des Azulenchromophors handelt. Die klassische Erklärung für die S₂-Fluoreszenz von Azulen und einigen seiner Derivate ist der große energetische Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand und der Korrelation der Fluoreszenzquantenausbeute mit diesem Abstand. Dies lässt sich gut am Absorptionsspektrum von Azulen (bzw. dem des Derivats **109b** in Abb. 115) und insbesondere am sogenannten „Blue Window“, d. h. dem Fehlen von Absorptionsbanden im blauen Spektralbereich, nachvollziehen. Azulen und seine Derivate besitzen dennoch nur eine sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeute von 3% oder weniger, was bedeutet, dass der größte Teil der Anregungsenergie durch andere, strahlungsfreie Prozesse verloren geht. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregung der Azulenuntereinheit des Trichromophors **116** bei 351 nm beträgt lediglich 1%. Die Tatsache, dass in diesem Wellenlängenbereich die längerwelligen Perylenchromophore ebenfalls eine sehr geringe, aber nicht zu vernachlässigende Absorption aufweisen, erschwert es eine Aussage über einen möglichen FRET-Übertrag der Anregungsenergie vom Azulen- auf die Perylenchromophore zu treffen, da letztere ja ebenfalls angeregt werden. Überraschenderweise beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute bei direkter Anregung der Perylenchromophore bei 491 nm ebenfalls lediglich 1%, was bedeutet, dass auch hier der größte Teil der Anregungsenergie über andere Prozesse als Fluoreszenzemission abfließt. Da die Perylenfarbstoffe, insbesondere das hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften zu den in **116** vorliegenden Perylen-Untereinheiten identische *S13-Perylenbisimid* **3**, aufgrund ihres starren Aufbaus und ihrer Stabilität als exzellente Fluoreszenzfarbstoffe mit hohen Quantenausbeuten bekannt sind und Prozesse wie strahlungsfreie Desaktivierung oder ISC kaum eine Rolle spielen, liegt es nahe zu vermuten, dass hier ein FRET-Übertrag der Anregungsenergie vom Perylen- auf den Azulenchromophor stattfindet. Der erste angeregte Zustand der Perylen-Untereinheiten liegt zudem entsprechend dem Absorptionsmaximum bei 528 nm energetisch zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Zustand des Azulenchromophors, wie sich leicht durch Vergleich der Spektren in Abb. 115 ableiten lässt, sodass ein solcher FRET-Prozess möglich erscheint. Dies würde auch bedeuten, dass möglicherweise übertragene Anteile der Anregungsenergie aus dem zweiten angeregten Zustand des Azulen- auf die

Perylenchromophore wieder zurück zum Azulenchromophor fließen können und damit insgesamt die Fluoreszenz des Trichromophors **116** effektiv gequenchet wird.

Die Kondensationsreaktion des Diamins **109b** mit dem kurzweilig absorbierenden Perylenfarbstoff *S13-Benzoperylen* **4** in einer Imidazolschmelze unter Lichtausschluss ergab den entsprechenden Trichromophor **117**:

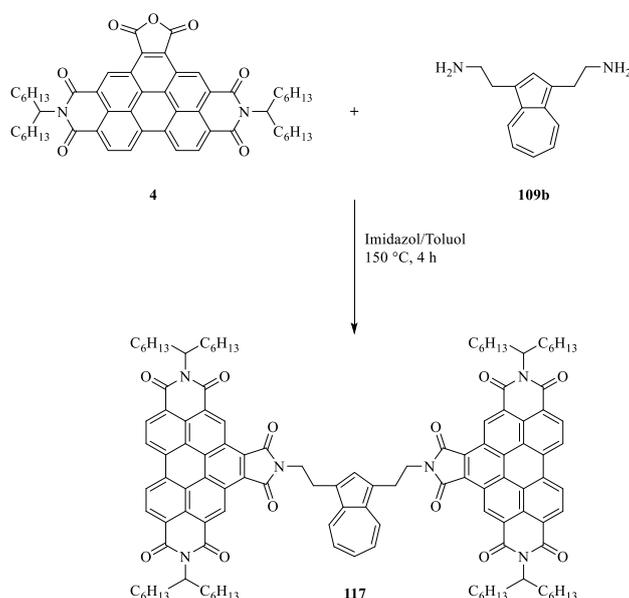
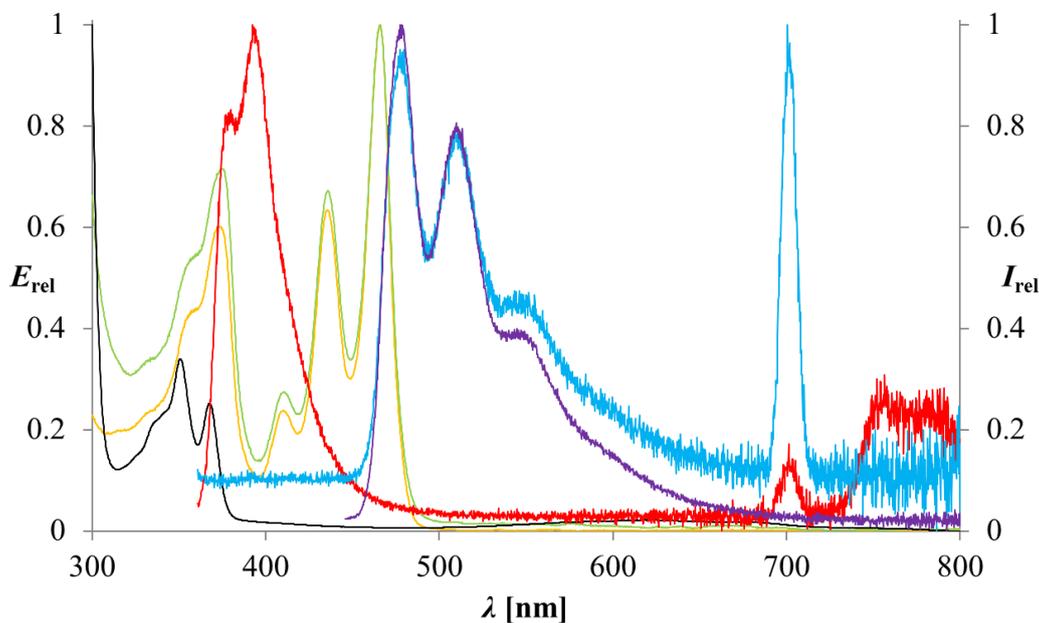


Abb. 116: Synthese des Azulen-Perylen-Trichromophors **117**.

Die mittels DC nachgewiesene Zersetzung der Verbindung **117** unter Lichteinfluss erfolgte noch rascher als bei den zuvor diskutierten analogen Trichromophoren **114**, **115** und **116**, was vermutlich mit dem zuvor bereits in Kapitel 2.1.3.4 genannten effizienten *intersystem crossing* von Benzoperylenderivaten wie dem hier eingesetzten Farbstoff **4** und dadurch möglicherweise induzierter Entstehung von reaktivem Singulett-Sauerstoff in Zusammenhang steht.^[85] Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Aufreinigung unter Lichtausschluss mit möglichst kurzer Verweildauer auf dem Säulenmaterial konnte das Produkt in ausreichender Reinheit in einer Ausbeute von 15.9% erhalten werden. Die massenspektrometrische Analyse bestätigt die erfolgreiche Darstellung des Trichromophors, der Molekülpeak von **117** konnte sowohl im FAB⁺-Massenspektrum wie auch im MALDI-

ToF-Spektrum gefunden werden. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung ist in Abb. 117 dargestellt:



*Abb. 117: Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett: $\lambda_{exc} = 436$ nm / türkis: $\lambda_{exc} = 351$ nm) des Azulen-Perylen-Trichromophors **117** im Vergleich zu dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des monochromophoren Diamins **109b** sowie dem Absorptionsspektrum (orange) des Benzoperylentrisimids **43**.*

Das Absorptionsspektrum der Verbindung entspricht ziemlich genau dem des monochromophoren Trisimids **43**, einzig die relativ scharfe, kurzwellige Absorptionsbande bei 375 nm ist im Vergleich etwas erhöht. Dies ist durch den Azulenchromophor bedingt, der den Verlauf des Spektrums additiv erweitert und in diesem Bereich vergleichsweise stark absorbiert, wie sich am ebenfalls abgebildeten Absorptionsspektrum des monochromophoren Edukts **109b** leicht erkennen lässt. Im Fluoreszenzspektrum von **117** ist auch hier besonders das Artefakt bei doppelter Anregungswellenlänge zu beobachten, der restliche Verlauf des Spektrums lässt sich mit dem Fluoreszenzspektrum bei Anregung der Benzoperylen-Untereinheiten bei 436 nm vergleichen. Auch bei diesem Trichromophor beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute bei den beiden genannten Anregungswellenlängen lediglich 1%, sodass davon ausgegangen werden kann, dass hier die gleichen Prozesse wie auch bei den bereits diskutierten Azulen-Perylen-Trichromophoren wirksam werden, da der erste angeregte

Zustand der Benzoperylen-Untereinheiten entsprechend dem Absorptionsmaximum bei 466 nm zwischen dem ersten und zweiten angeregten Zustand des Azulenchromophors liegt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Azulen-Perylen-Multichromophore äußerst photosensitiv verhalten; eine Zersetzung tritt insbesondere bei der säulenchromatographischen Aufreinigung relativ rasch ein, diese sollte daher unter Lichtausschluss und mit möglichst kurzer Verweildauer auf dem Säulenmaterial durchgeführt werden. Die drei Trichromophore **115**, **116** und **117** konnten in ausreichender Menge und in guter bis ausreichender Reinheit isoliert werden. Trotz unterschiedlicher Absorptionsbereiche überlappen bei allen die Absorptionsbereiche der Perylen-basierten Untereinheiten und des Azulenchromophors, sodass eine separate Anregung des Azulenchromophors nicht realisierbar erschien. Alle drei Farbstoffe weisen zudem eine äußerst geringe Fluoreszenzquantenausbeute auf, auch bei Anregung der Perylen-basierten Chromophore. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Prozesse, die bei Azulen und seinen monochromophoren Derivaten für deren geringe Fluoreszenzquantenausbeute verantwortlich sind, auch in diesen trichromophoren Systemen die Fluoreszenz effektiv quenchen, möglicherweise durch FRET-Übertrag von Anregungsenergie vom Azulen- auf die Perylen-basierten Chromophore und von diesen zurück auf den Azulenchromophor.

2.5 Synthese von DPP- und Purpur-basierten multichromophoren Systemen

2.5.1 Synthese von Vorstufen

DPP-Farbstoffe wurden lange Zeit aufgrund ihres brillanten Farbtons und ihrer hohen Stabilität als Rotpigmente in der Fahrzeugindustrie eingesetzt. Aufgrund ihrer Tendenz zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen sind diese Farbstoffe in der Regel nur sehr schwer löslich.^[110] Durch Modifikation an den Stickstoffatomen wie Alkylierung oder Anbringung einer Boc-Schutzgruppe kann diese Tendenz unterbunden werden und es werden lösliche Fluoreszenzfarbstoffe mit hohen Quantenausbeuten erhalten, welche beispielsweise als Substrate für DPP-basierte konjugierte Polymere mit geeigneten Eigenschaften für organoelektronische Anwendungen dienen können.^[111] Ein Vorteil des Boc-Rests ist hierbei, dass er leicht thermisch oder durch Säureeinwirkung wieder abgespalten werden kann. Eine der bekanntesten Methoden zur Darstellung von DPP-Farbstoffen stellt die Route ausgehend von Bernsteinsäurediestern dar, über die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit DPP-Farbstoffe synthetisiert wurden:^[112]

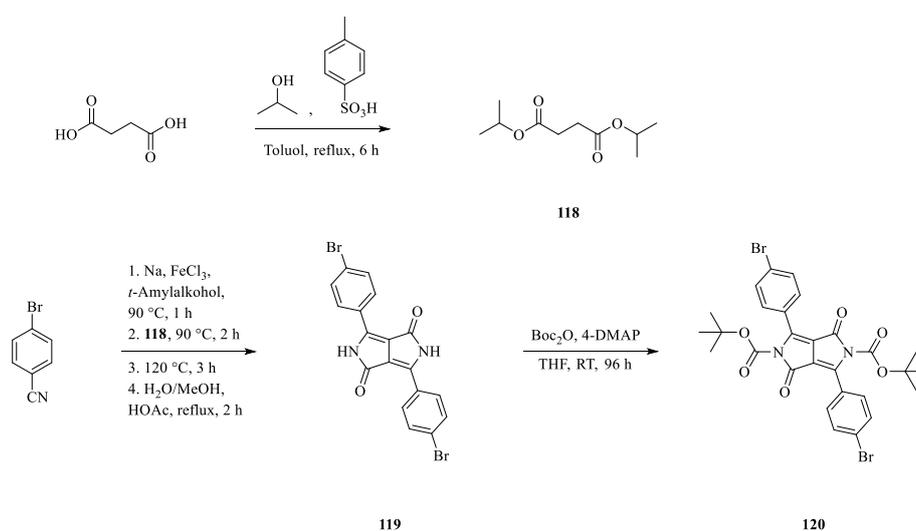


Abb. 118: Syntheseroute zur Darstellung des Boc-substituierten DPP-Farbstoffs 120.

Der Bernsteinsäurediester **118** kann durch Veresterung von Bernsteinsäure mit 2-Propanol in einer Dean-Stark-Apparatur in einer Ausbeute von 86% erhalten werden.^[113] Dieser kann anschließend in einer pseudo-Stobbe-Kondensation in Gegenwart einer starken Base mit einem aromatischen Nitril zum entsprechenden DPP-Farbstoff umgesetzt werden, in diesem Fall wurde **119** analysenrein in einer Ausbeute von 33% erhalten. Die Reaktion von **119** mit Di-*tert*-butyldicarbonat in Gegenwart des Steglich-Katalysators ermöglicht schließlich das Anbringen einer Boc-Gruppe an die beiden Stickstoffatome, wonach das gut lösliche DPP-Derivat **120** in einer Ausbeute von 74% erhalten werden kann, das über seine beiden Bromatome Angriffspunkte für anschließende metallorganische Kupplungsreaktionen bietet.^[111,114] Die säulenchromatographische Aufreinigung gelingt leicht unter Verwendung von Kieselgel als stationärer Phase, dabei sollte jedoch auf eine möglichst kurze Verweildauer des Produkts auf der Säule geachtet werden, da das leicht saure Kieselgel eine Abspaltung der Boc-Gruppen induzieren kann. Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von **120** in Chloroform bei Raumtemperatur lassen sich Kristalle der Verbindung gewinnen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 119 dargestellt:

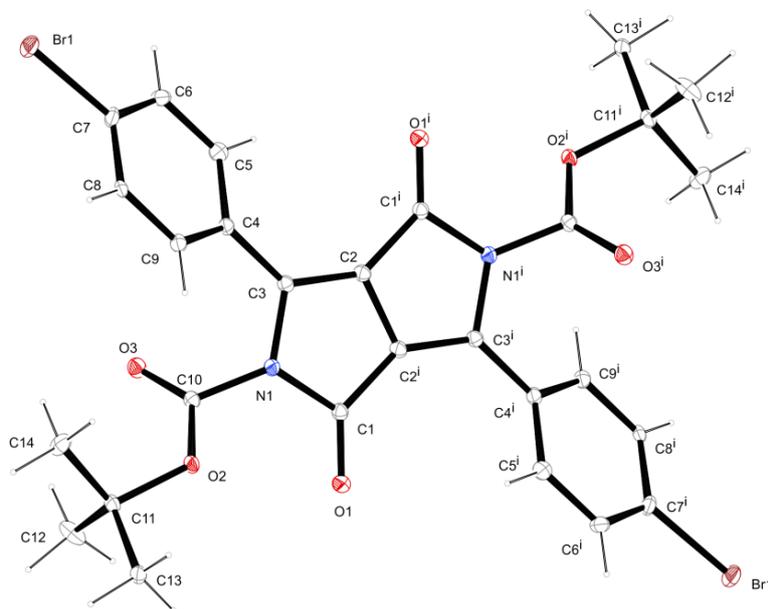


Abb. 119: Molekülstruktur im Kristall des DPP-Derivats **120**.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die beiden Phenylreste sind gegenüber dem Grundkörper aufgrund sterischer Wechselwirkung mit dem Boc-Rest leicht aus der Ebene herausgedreht. Der Torsionswinkel wurde hierbei für beide mit 39.2°

bestimmt, sodass die Ebenen, die beide Phenylreste aufspannen parallel zueinander stehen. Im Gegenzug sind auch die Boc-Reste an den beiden Stickstoffatomen etwas aus der Ebene des Grundkörpers heraus gedreht, der Torsionswinkel beträgt hierbei für beide Reste 33.5° . Die Länge der Bindung zwischen den Phenylresten und dem Grundkörper beträgt 1.460 \AA , zwischen dem Grundkörper und den Boc-Resten sind es 1.437 \AA . Bezüglich der Bindungslängen der Phenylreste lassen sich Unterschiede von bis zu 0.01 \AA der gegenüberliegenden Bindungen feststellen, diese sind also leicht verzerrt. Die hier erhaltenen Kristallstrukturdaten stimmen damit im Wesentlichen mit denen strukturell verwandter DPP-Derivate überein.^[115]

Abb. 120 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **120**:

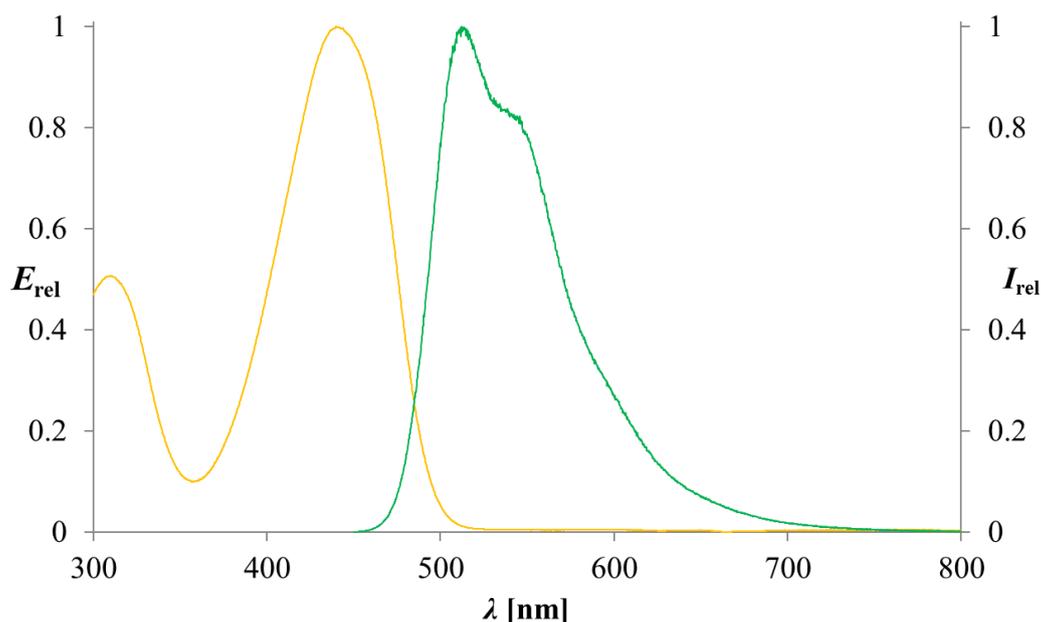


Abb. 120: Absorptions- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des DPP-Derivats 120.

Der Farbstoff besitzt zwei relativ breite Absorptionsbanden im kurzwelligen Teil des Spektrums mit Maxima bei 311 und 440 nm. Die Bande der Fluoreszenzemission bei Anregung des langwelligen Absorptionsmaximums ist ebenfalls relativ breit und besitzt zusätzliche eine Schulter hin zum langwelligen Teil des Spektrums. Die Fluoreszenzquantenausbeute fällt dabei mit 80% relativ hoch aus.

Bei Purpur handelt es sich um ein Derivat von Indigo, das an den beiden äußeren aromatischen Benzolringen jeweils ein zusätzliches Bromatom trägt (6,6'-Dibromindigo). Dieser Farbstoff, der bereits seit der Antike bekannt ist, wurde lange Zeit aus der Hypobronchialdrüse von Purpurschnecken hergestellt. Da für ein Gramm des Farbstoffs ca. 10000 Schnecken notwendig waren, war der Farbstoff entsprechend kostbar, weshalb mit Purpur gefärbte Kleidung in der Regel hohen Würdenträgern vorbehalten war. Heutzutage lässt sich Purpur über eine literaturbekannte Synthese in drei Stufen in guten Ausbeuten darstellen.^[116] Wie Indigo ist auch Purpur sehr schlecht löslich, was analog zu den DPP-Farbstoffen durch die Ausbildung eines intermolekularen Wasserstoffbrückenpolymers im festen Zustand erklärt werden kann.^[117] Dieses kann ebenfalls wie bei den DPP-Farbstoffen durch Alkylierung oder Anbringen einer Boc-Gruppe an den Stickstoffatomen aufgebrochen werden.^[118]

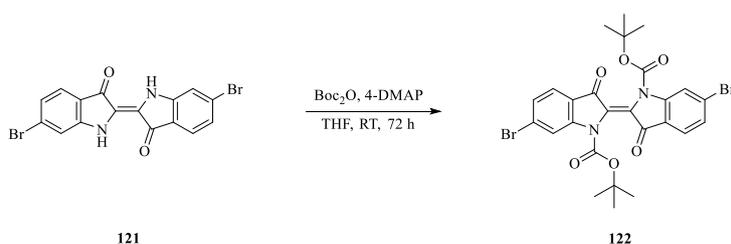


Abb. 121: Modifikation von Purpur mit Boc-Gruppen zur Steigerung der Löslichkeit.

Das Purpur-Derivat **122** konnte auf diese Weise analysenrein in einer Ausbeute von 59% erhalten werden. Über die beiden Bromatome lassen sich theoretisch metallorganische Kupplungsreaktionen mit weiteren Verbindungen durchführen. Auch hier sollte aufgrund der Säurelabilität der Boc-Reste bei der säulenchromatographischen Aufreinigung auf eine möglichst kurze Verweildauer des Produkts auf der Säule geachtet werden, falls Kieselgel als stationäre Phase eingesetzt wird. Wie auch bei dem DPP-Derivat **120** lassen sich Kristalle von **122** durch langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung der Verbindung in Chloroform bei Raumtemperatur erhalten. Abb. 122 zeigt die Molekülstruktur im Kristall der Verbindung:

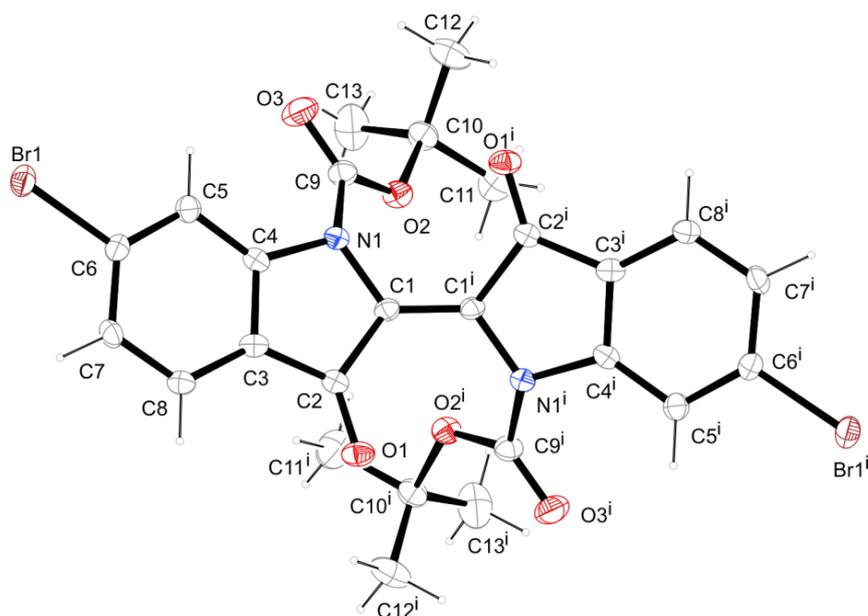


Abb. 122: Molekülstruktur im Kristall des Purpur-Derivats **122**.

Der Farbstoff kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$. Aufgrund ihrer Nähe zu den Sauerstoffatomen O1 bzw. O1ⁱ sind die Boc-Reste aus der Ebene der beiden Indolringe herausgedreht, der Torsionswinkel beträgt hierbei 38.1°. Wie auch bei den isomeren, literaturbekannten Purpur-Boc-Derivaten^[118] sorgt der sterische Einfluss der Boc-Reste dafür, dass die beiden Indolringe voneinander weg gedrückt werden, was sich anhand der vergleichsweise großen Bindungslänge der Doppelbindung zwischen C1 und C1ⁱ von 1.357 Å nachvollziehen lässt. Die optischen Eigenschaften des Farbstoffs **122** sind in Abb. 123 anhand des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums verdeutlicht. Die Verbindung besitzt im UV/Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 341 und 546 nm. Bei Anregung der langwelligen Bande erfolgt Fluoreszenzemission mit einem Maximum bei 605 nm. Wie sich auch am breiten Verlauf der Fluoreszenzbande erkennen lässt, fällt die Fluoreszenzquantenausbeute trotz des starren Aufbaus der Verbindung mit weniger als 1% jedoch äußerst gering aus.

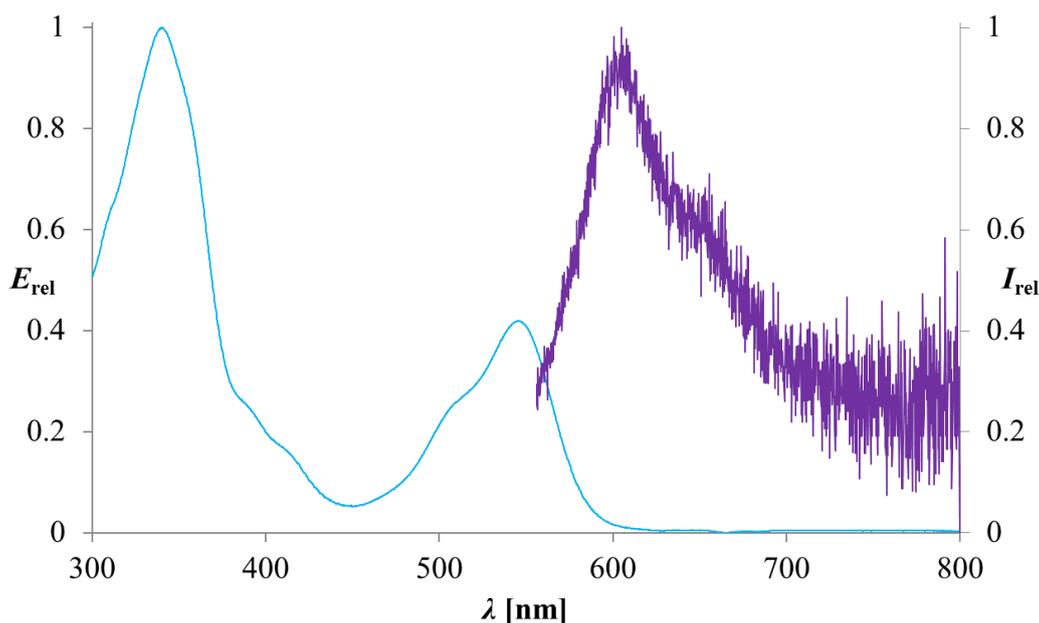


Abb. 123: Absorptions- (türkis) und Fluoreszenzspektrum (violett) des Purpur-Derivats 122.

2.5.2 Syntheseveruche zur Darstellung von DPP-Perylen-Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung

Metallorganische Kupplungsreaktionen von löslichen DPP-Derivaten sind in der Literatur bekannt, so z. B. für die Darstellung konjugierter DPP-Polymere, welche sich für organoelektronische Anwendungen eignen.^[111] DPP-basierte multichromophore Systeme versprechen aufgrund der genannten Vorteile der DPP-Farbstoffe interessante neue optische Eigenschaften, im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten daher Versuche zur Darstellung von DPP-Perylen-Multichromophoren durchgeführt werden und hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht werden. Wie auch schon bei weiteren, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Multichromophoren sollte dabei die *Suzuki-Miyaura*-Kupplung aufgrund der erwähnten Vorteile zum Einsatz kommen. Das DPP-Derivat **120** sollte dabei zunächst mit einem entsprechend substituierten Benzoperylen-trisimid gekuppelt werden, um eine mögliche Synthese neuer Breitbandfluoreszenzfarbstoffe mit einer breiten Absorption im kurzwelligen Bereich des UV/Vis-Spektrums zu untersuchen (Abb. 124). Die Kondensationsreaktion des Benzoperylen-bisimids **4** mit 4-Bromanilin in Chinolin in einer Mikrowellen-Syntheseapparatur lieferte das Trisimid **123** analysenrein in einer Ausbeute von 94%. Über anschließende *Miyaura*-Borylierung konnte das entsprechende Derivat **124** in einer Ausbeute

von 43% erhalten werden, welches anschließend 21 Stunden unter *Suzuki*-Bedingungen mit dem DPP-Farbstoff **120** umgesetzt wurde. Nach Aufarbeitung des Ansatzes konnten jedoch weder massenspektrometrisch noch mittels DC Hinweise auf eine erfolgreiche Bildung des trichromophoren Systems **125** gefunden werden. Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen nach säulenchromatographischer Aufreinigung deutete ebenfalls nicht auf eine entsprechende Reaktion hin. Auch die Bildung eines bichromophoren Produkts durch einfache Verknüpfung konnte nicht bestätigt werden, der Ansatz wurde daher verworfen. Es wurde vermutet, dass, wie auch bei den zuvor diskutierten Versuchen zur Darstellung ausgedehnter multichromophorer Systeme, die anspruchsvolle Sterik der Edukte eine erfolgreiche Synthese verhindert.

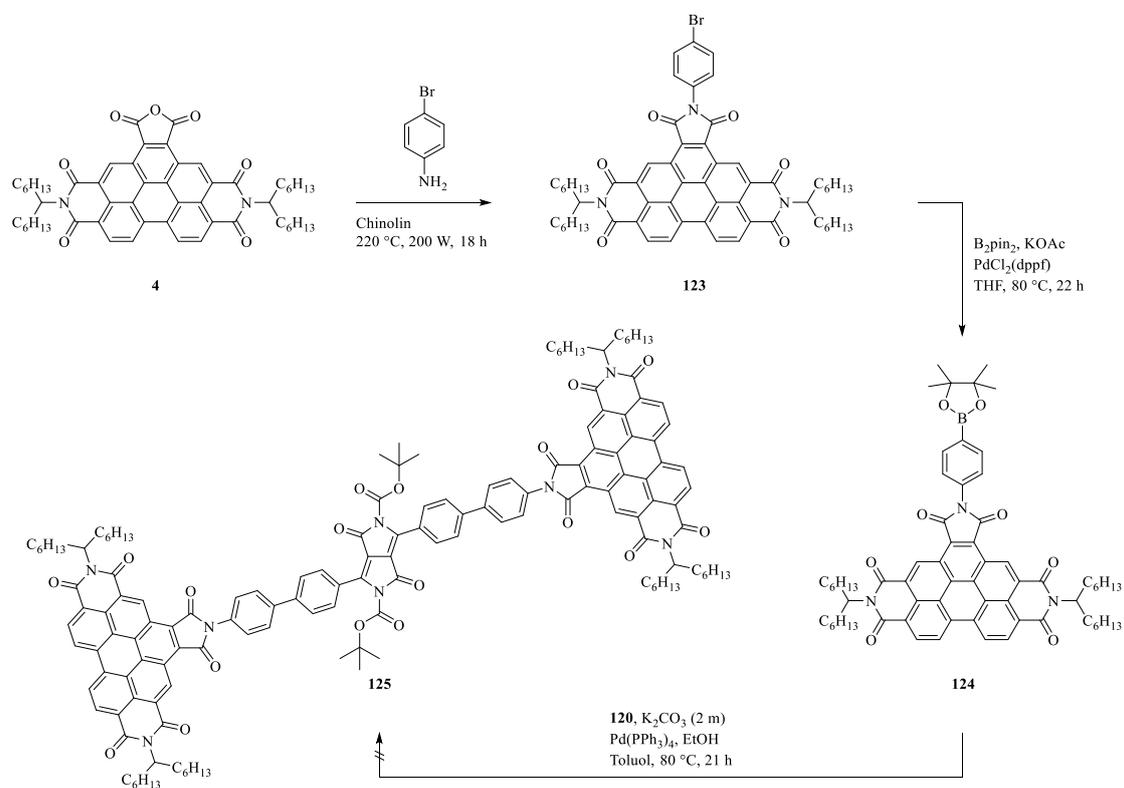


Abb. 124: Versuch zur Darstellung des DPP-Perylen-Multichromophors **125**.

2.5.3 Syntheseveruche zur Darstellung von DPP-Azulen-Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung

In Analogie zu den bereits diskutierten Azulen-Perylen-Multichromophoren, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden, und auch um die weiter oben genannte Vermutung in Bezug auf die nicht erfolgreiche Synthese des Trichromophors **125** zu überprüfen, sollte nun ebenfalls eine Umsetzung des DPP-Farbstoffs **120** mit dem borylierten Azulenderivat **106a** zum entsprechenden Trichromophor erfolgen. Diese Azulenverbindung ist als Aromat in der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung zum einen elektronenreicher, zum anderen außerdem sterisch wesentlich weniger anspruchsvoll als das zuvor eingesetzte Benzoperylentrissimid **124** und sollte daher in diesem Zusammenhang eine höhere Reaktivität aufweisen. Die Borylierung von Azulen zu **106a** wurde bereits im Zusammenhang mit Abb. 88 diskutiert.

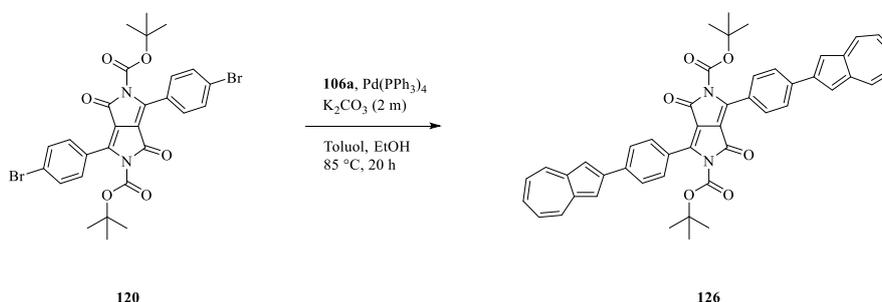


Abb. 125: Synthese des DPP-Azulen-Multichromophors **126**.

Nach Aufarbeitung konnte ein lichtempfindliches Rohprodukt erhalten werden, welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung den Farbstoff **126** in einer Ausbeute von 15% ergab. Auch hier wurde aufgrund der Lichtempfindlichkeit sowie der Säurelabilität des Produkts darauf geachtet, die Aufreinigung unter Lichtausschluss durchzuführen sowie die Verweildauer auf der Säule möglichst kurz zu halten. Die Verbindung wurde vollständig charakterisiert, insbesondere konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die relevanten Signale sowie mittels MALDI-ToF der Molekülpeak identifiziert werden. Es zeigt sich also, dass eine solche Kupplung von DPP-Farbstoffen mit weiteren Chromophoren unter den gewählten Bedingungen möglich ist, wenn kleinere sowie elektronenreichere Edukte verwendet werden.

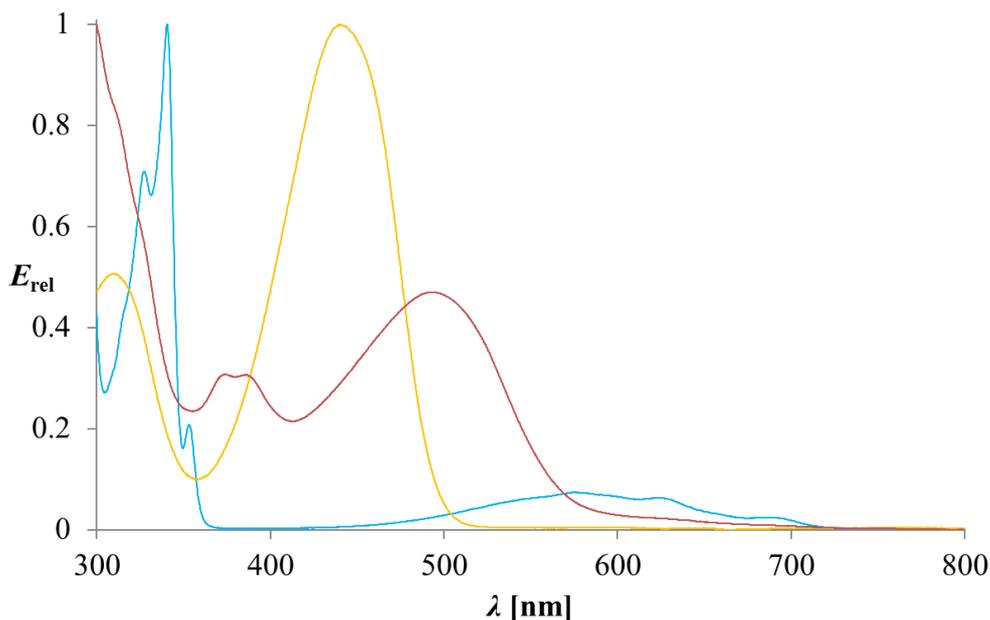


Abb. 126: Absorptionsspektren der Farbstoffe **120** (gelb) und **126** (rot) im Vergleich zu dem von Azulen (**1**) (türkis).

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung ist in Abb. 126 dargestellt. Die Erweiterung des konjugierten π -Systems durch die beiden Azulensubstituenten sorgt zusammen mit dem Wegfallen der beiden Bromatome für eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Edukts **120**. Weiter im kurzwelligen Bereich ist eine weitere breite, allerdings schwächer ausgeprägte Bande mit einem Doppelmaximum bei 374 und 386 nm zu beobachten. Im UV-Bereich des Spektrums steigt die Absorption wieder steil an. Eine Fluoreszenzemission wurde bei dieser Verbindung für keine Anregungswellenlänge beobachtet.

2.5.4 Syntheseveruche zur Darstellung von Purpur-Perylen-Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung

Mit dem Purpurderivat **122** sollten nun ebenfalls Versuche zur Synthese von Purpur-Perylen-Multichromophoren durchgeführt werden. Von A. Hofer wurde **122** bereits in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit einem unsymmetrisch substituierten Perylenbisimid, das über ein Spacerfragment entsprechend funktionalisiert war, und in einer *Suzuki*-

Kreuzkupplung mit einem borylierten Perylenimid umgesetzt, welches die funktionelle Gruppe direkt am aromatischen Kern trug.^[77] Nur für letztere konnte eine Produktbildung massenspektrometrisch nachgewiesen werden, eine Isolierung gelang jedoch aufgrund der geringen Menge nicht. Im hier durchgeführten Darstellungsversuch sollte daher in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung analog zu Abb. 124 das Benzoperylentrisimid **124** eingesetzt werden, das über ein Spacermolekül mit einem Boronsäurepinakolester funktionalisiert wurde. Die Synthese des Benzoperylenderivats wurde bereits im Zusammenhang mit Abb. 124 diskutiert. Die Umsetzung von einem leichten Überschuss an **124** mit dem Purpurderivat **122** unter *Suzuki*-Bedingungen führte auch nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden nicht zu einer Produktbildung, sowohl das DC als auch die massenspektrometrische Analyse mittels MALDI-ToF lieferte keine Anhaltspunkte für ein Vorhandensein von **127** oder des entsprechenden bichromophoren Intermediats. Dies konnte auch nach Aufarbeitung des Ansatzes sowie säulenchromatographischer Aufreinigung bestätigt werden, der Ansatz wurde daher verworfen. Wie auch bei den zuvor fehlgeschlagenen Versuchen zur Synthese größerer multichromophorer Systeme wurde die ausgedehnte Sterik der Perylen-basierten Edukte als inhibierendes Element vermutet. Die Syntheseroute ist in Abb. 127 dargestellt:

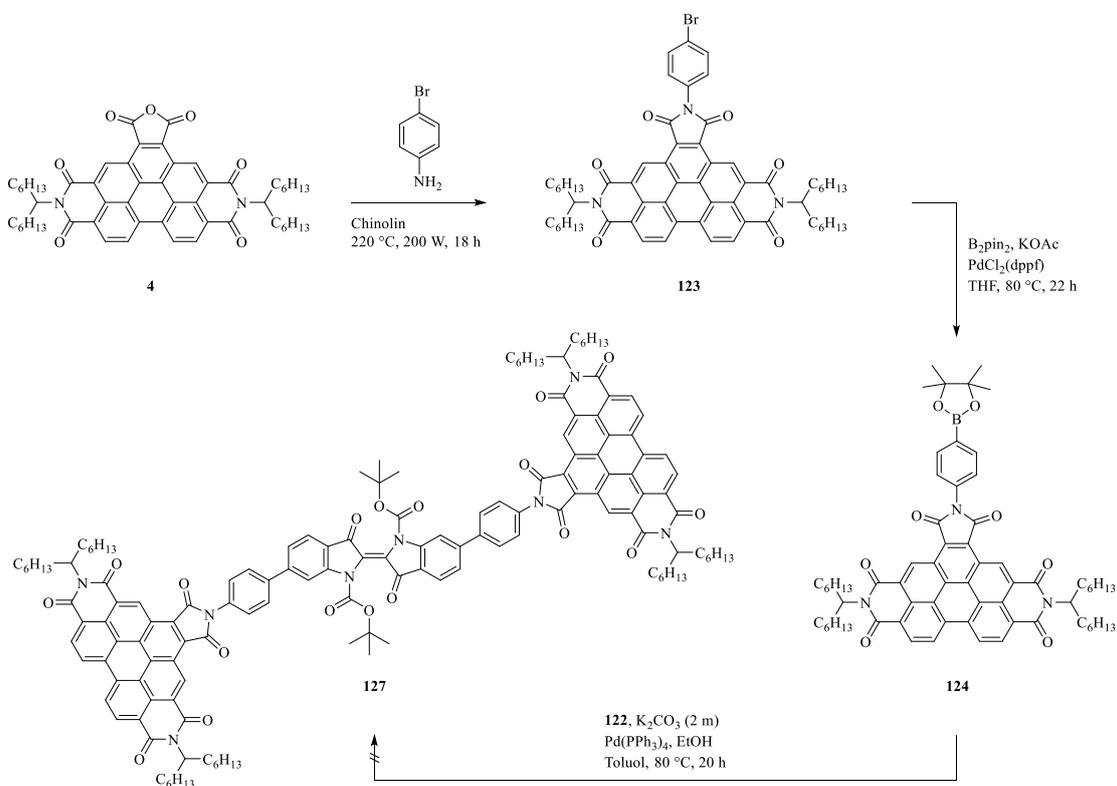


Abb. 127: Versuch zur Darstellung des Purpur-Perylen-Multichromophors **127**.

2.5.5 Syntheserversuche zur Darstellung von Purpur-Azulen-Multichromophoren über metallorganische Kreuzkupplung

Die erfolgreiche Darstellung neuartiger DPP-Azulen-Trichromophore, wie unter 2.5.3 diskutiert, lässt vermuten, dass auch eine Synthese analoger Purpur-Azulen-Trichromophore gelingen kann. Auch **122** wurde daher mit dem borylierten Azulenderivat **106a** in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung umgesetzt. Über massenspektrometrische Analyse konnte die erfolgreiche Produktbildung nachgewiesen werden. Nach Aufarbeitung des Ansatzes sowie säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der Farbstoff **128** in guter Ausbeute von 74% erhalten werden. Hierbei musste ebenfalls auf Lichtausschluss sowie eine kurze Verweildauer geachtet werden, da sich auch **128** erwartungsgemäß insbesondere auf dem Säulenmaterial als lichtempfindlich und säurelabil erwies. Die Verbindung konnte vollständig charakterisiert werden, die Identifizierung gelang insbesondere durch die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie über das hochauflösende Massenspektrum. Die Synthese von **128** ist in Abb. 128 gezeigt:

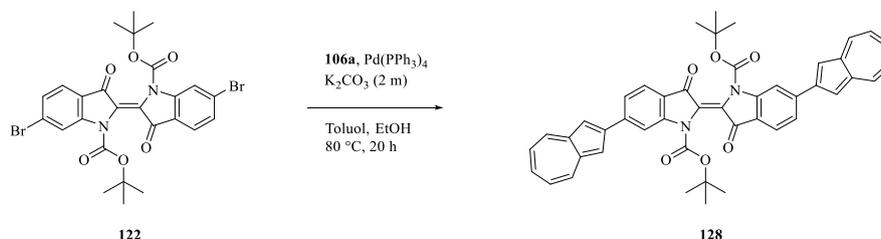


Abb. 128: Synthese des Purpur-Azulen-Multichromophors 128.

Die optischen Eigenschaften der Verbindung lassen sich Abb. 129 entnehmen:

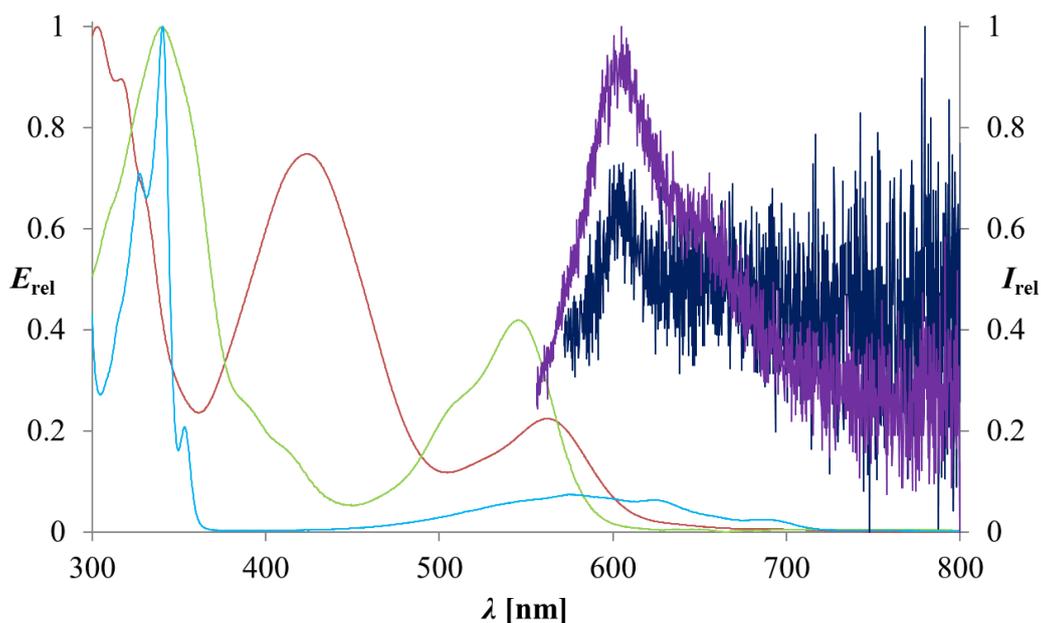


Abb. 129: Absorptions- (*braun*) und Fluoreszenzspektrum (*dunkelblau*) des Purpur-Azulen-Trichromophors **128** im Vergleich zu dem Absorptions- (*grün*) und Fluoreszenzspektrum (*violett*) des Edukts **122** sowie dem Absorptionsspektrum (*türkis*) von Azulen (**1**).

Wie auch bei der analogen DPP-Azulen-Verbindung **126** wird durch die Substitution der beiden Bromatome durch die Azulenylreste eine bathochrome Verschiebung der beiden Absorptionsbanden erreicht, wobei die Verschiebung der kurzwelligen Bande mit ca. 83 nm wesentlich stärker ausfällt als die der langwelligen Bande mit ca. 16 nm. Weiterhin ist eine zusätzliche starke Absorption im UV-Bereich zu beobachten. Eine Fluoreszenzemission lässt sich lediglich bei Anregung bei $\lambda = 562$ nm beobachten, diese besitzt ein Maximum bei ca. 606 nm. Sie fällt jedoch derart gering aus, dass sie sich kaum vom Untergrund abhebt, die Fluoreszenzquantenausbeute liegt nur knapp über 0%. Das Maximum fällt mit dem der Fluoreszenzemission des Edukts **122** zusammen, dessen Fluoreszenzquantenausbeute leicht höher ausfällt, wie sich leicht auch am Verlauf der Emissionbande nachvollziehen lässt. Es lässt sich daher festhalten, dass die zusätzlichen Azulenylsubstituenten auch in diesem Molekül die Fluoreszenz effektiv quenchen.

2.6 Synthese neuartiger Pyrrolidin- und Azetidin-substituierter Perylen- und Benzoperylene Farbstoffe

2.6.1 Synthese neuartiger Pyrrolidin-substituierter Benzoperylentrisimide

Wie bereits genannt lassen sich die optischen Eigenschaften der Perylenfarbstoffe durch Substituenten am aromatischen Kern gezielt beeinflussen. In diesem Zusammenhang gelang *S. Christian* im Rahmen ihrer Dissertation die Entwicklung eines neuen Syntheseweges hin zu aminosubstituierten Perylenbisimiden, welche zuvor lediglich zweistufig über Bromierung des Farbstoffs an der *bay*-Region mit anschließender nucleophiler aromatischer Substitution durch das jeweilige Amin dargestellt werden konnten.^[28,119,120] Nach dem Verfahren von *S. Christian* kann allein durch Rühren von *S13-Perylenbisimid 3* in Pyrrolidin bei Raumtemperatur und ohne Schutzgas je nach Reaktionszeit eine Mono- oder Disubstitution der Verbindung erreicht werden. Die Substitutionsmuster des einfach und doppelt substituierten Farbstoffs konnten über NMR-spektroskopische Messungen identifiziert werden und sind über den oben beschriebenen, literaturbekannten Weg nicht zugänglich. Diese Substitution mit einem zusätzlichen, elektronenreichen Donor führt entsprechend der Farbstofftheorie von *König* und *Ismailsky* zu einer bathochromen Verschiebung in den Absorptionsspektren, sodass das auf diese Weise einfach bzw. doppelt substituierte *S13-Perylenbisimid* grün bzw. blau erscheint. Dieses Verfahren konnte von *A. Hofer* erfolgreich auf die noch langwelliger absorbierenden Terrylen- und Quatterrylenbisimide sowie *OBISIM*-Farbstoffe angewandt werden, was zur Darstellung neuartiger, stark langwellig absorbierender NIR-Farbstoffe führte.^[77,119] Die Substitution führt neben der erwähnten Rotverschiebung in der Regel auch zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden. Diese neue Substitutionsmethode sollte daher, auch aufgrund ihrer vergleichsweise schnellen und unkomplizierten Durchführung, auf kurzwellig absorbierende Benzoperylene Farbstoffe angewandt werden, um eine mögliche Synthese neuartiger Breitbandfluoreszenzfarbstoffe auf Basis dieser Methode zu untersuchen. Hierfür wurde zunächst das Benzoperylentrisimid **43** eingesetzt, welches verhältnismäßig einfach über Kondensationsreaktion des Bisimids **4** mit 1-Hexylheptylamin zugänglich ist (vgl. Abb. 40). Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde nach Aufarbeitung ein grünes Rohprodukt erhalten, welches als Lösung in Chloroform intensiv rot fluoreszierte und sich auf dem DC als lichtempfindlich erwies. Die säulenchromatographische Aufreinigung wurde daher unter Lichtausschluss durchgeführt, wonach zwei Produkte erhalten werden konnten, welche im Massenspektrum

als das einfach bzw. doppelt substituierte Benzoperyltrisimid identifiziert werden konnten. Das Reaktionsschema ist in Abb. 130 dargestellt:

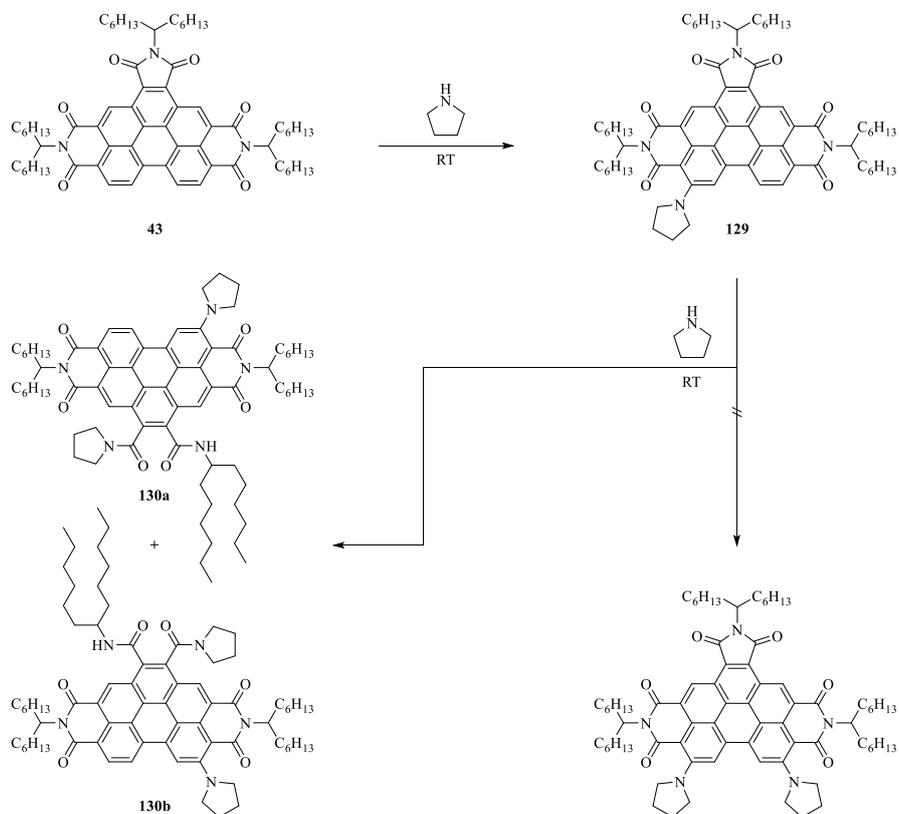


Abb. 130: Reaktionsschema zur Darstellung des monosubstituierten Benzoperyltrisimids **129** sowie der disubstituierten Isomere **130a** und **130b**.

Für das monosubstituierte Produkt **129**, das in einer Ausbeute von 18% erhalten wurde, ließen sich die Verschiebungen der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig identifizieren. Bei Substitution am Kern sind hierbei aufgrund der Symmetrie theoretisch drei Konstitutionsisomere möglich. Dass bei **129** das in Abb. 130 und 131 gezeigte Substitutionsmuster vorliegt, lässt sich leicht anhand der Signale im arylischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **129** belegen. Die Protonen **A** sind durch die Nähe zu den jeweils zwei Carbonylsauerstoffen von allen Protonen am aromatischen Kern am stärksten entschirmt, dementsprechend lassen sich auch im Tieffeld zwei entsprechende Signale beobachten. Deren hier beobachtete Aufspaltung kommt durch die leicht unterschiedliche chemische Umgebung aufgrund der sekundären aliphatischen Reste zustande. Die N-C-Verbindungsachse ist als σ -Bindung zwar frei drehbar, die anspruchsvolle Sterik der Reste

verhindert dies jedoch, sodass eine Rotationsbarriere und daraus zwei Konformere mit Energieminima resultieren.^[23]

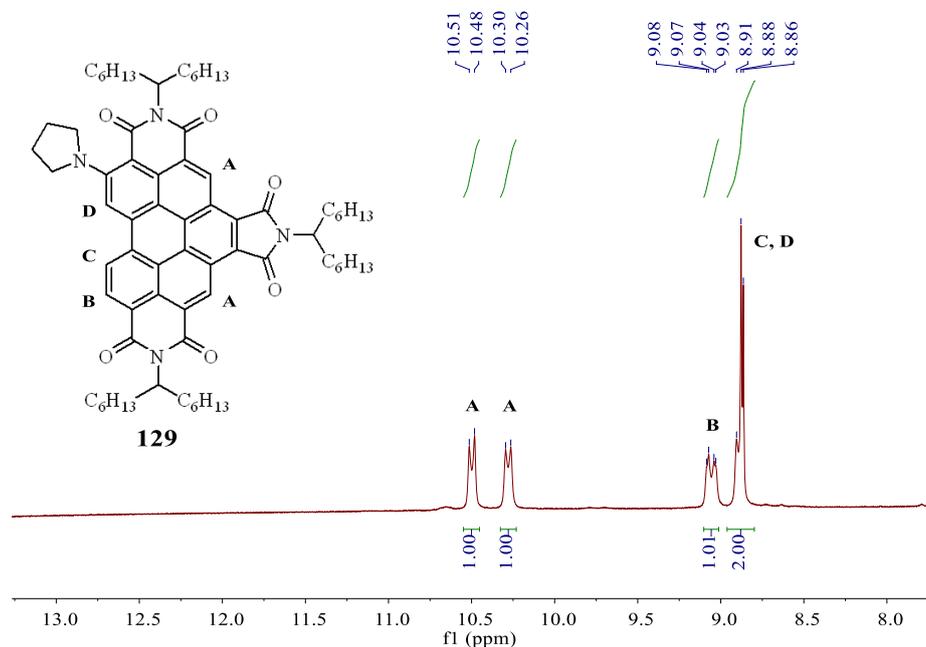


Abb. 131: Zuordnung der arylischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des monosubstituierten Benzoperyltrisimids **129**.

Dies lässt sich auf die gleiche Weise am Signal von Proton **B** nachvollziehen; hierbei findet eine zweifache Aufspaltung statt, zum einen durch Kopplung mit Proton **C**, zum anderen aufgrund der eben genannten Rotationsbarriere. Das Signal ist dabei aufgrund der Nähe zum Carbonylsauerstoff weiter ins Tieffeld verschoben als die Signale der Protonen **C** und **D**. Diese weisen fast identische chemische Verschiebungen auf, sodass ein Multiplett mit einem Integral von 2 resultiert. Wäre der Pyrrolidinylsubstituent an der *bay*-Region lokalisiert, so würden wegen der Nähe zu den Sauerstoffatomen statt einem zwei stärker abgeschirmte Protonen vorliegen. Damit wären auch zwei der entsprechenden Signale weiter hin zum Tieffeld orientiert, dieser Fall liegt hier aber nicht vor, demnach muss das abgebildete Konstitutionsisomer vorliegen. Die Verbindung konnte weiterhin vollständig charakterisiert werden. Ihre optischen Eigenschaften sind in Abb. 132 dargestellt:

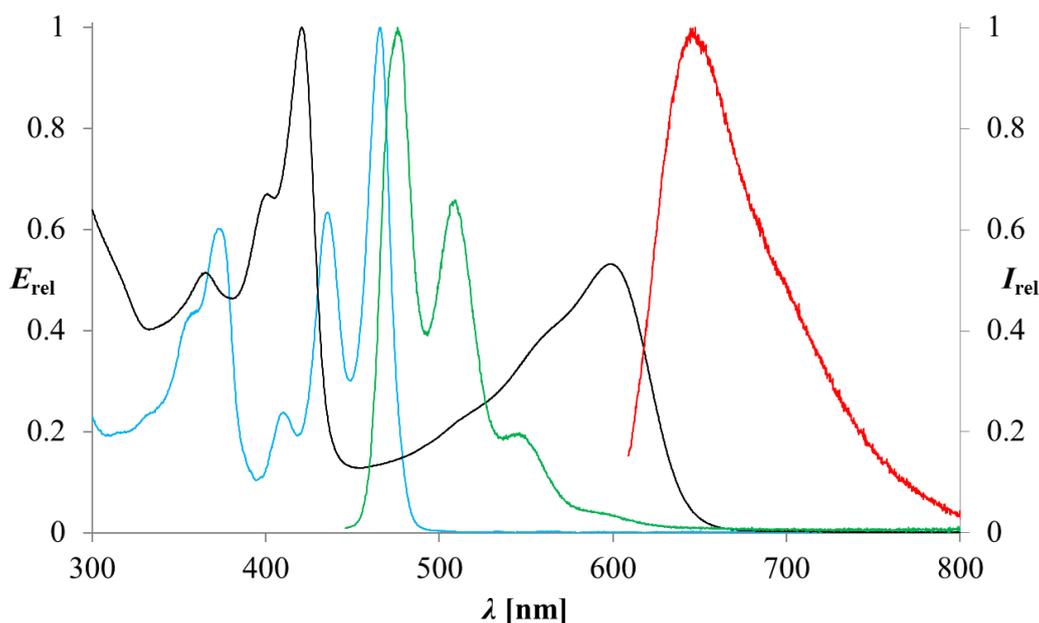


Abb. 132: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des monosubstituierten Benzoperylenbisimids **129** im Vergleich zu dem Absorptions- (türkis) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Edukts **43**.

Die Aminofunktionalisierung des aromatischen Kerns bewirkt eine erhebliche Veränderung im Verlauf des Absorptionsspektrum von **129** im Vergleich zum Edukt **43**. Anstelle der für die hier diskutierten Perylen-basierten Farbstoffe charakteristischen Bandenstruktur ist eine intensive, relativ scharfe Bande zu beobachten, die das Spektrum im kurzwelligen Bereich dominiert. Wie auch die bislang mit Hilfe dieser Methode substituierten Pery-arylenbisimide weist die Verbindung zudem eine breite Absorptionsbande im langwelligen Bereich des Spektrums auf. **129** zeigt in Lösung eine intensive rote Fluoreszenz, wie sich anhand der langwelligen Fluoreszenzbande nachvollziehen lässt. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregung bei $\lambda = 599$ nm beträgt 100%, sie ist damit wesentlich höher als die des Edukts und verwandter Benzoperylen-basierter Farbstoffe und liegt gleichauf mit der von Hochleistungsfluoreszenzfarbstoffen wie *S13-Perylenbisimid 3*. Dies ist umso interessanter, als die von *S. Christian* und *A. Hofer* synthetisierten, Pyrrolidin-substituierten Farbstoffe entweder keine oder nur eine sehr geringe Fluoreszenz zeigten.

Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der doppelt substituierten Verbindung ist in Abb. 133 gezeigt, es ähnelt vergleichsweise stark dem des monosubstituierten Produkts:

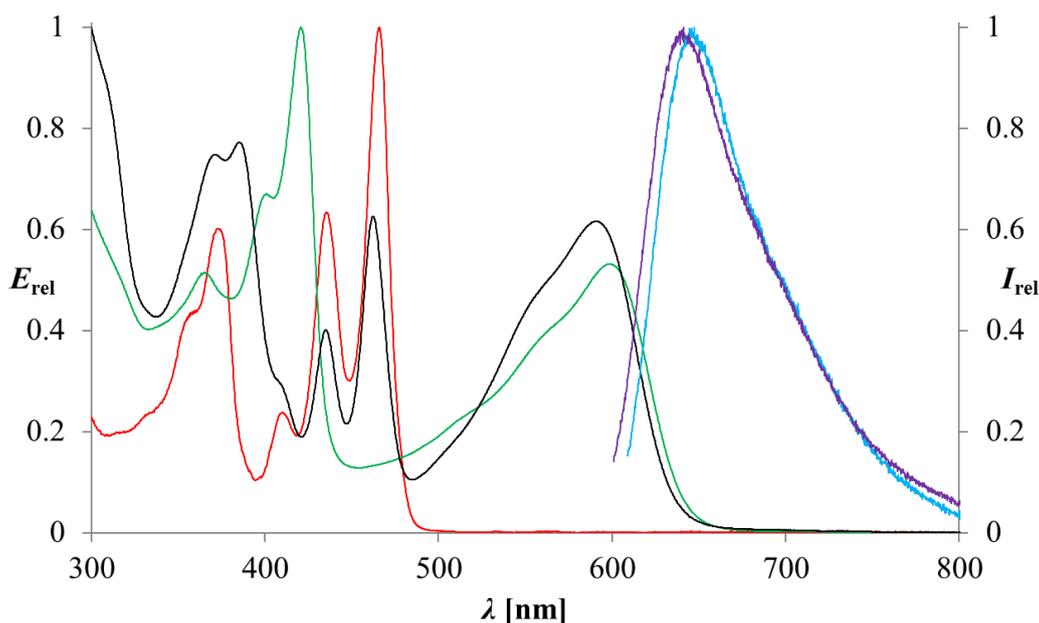


Abb. 133: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des zweifach substituierten Benzopyryltrimisimids **130a + 130b** im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (türkis) der monosubstituierten Verbindung **129** sowie dem Absorptionsspektrum des Edukts **43** (rot).

Im Vergleich zur monosubstituierten Verbindung ist im Absorptionsspektrum die Bandenstruktur im kurzwelligen Bereich vergleichsweise stark verändert, welche dadurch wieder sehr der des Edukts **43** gleicht. Im langwelligen Bereich ist jedoch weiterhin eine breite Bande zu finden, welche hinsichtlich des Absorptionsbereichs zum Großteil mit der entsprechenden Bande im Absorptionsspektrum von **129** überlappt. Das Maximum ist hierbei jedoch um 8 nm hypsochrom verschoben, dementsprechend ist auch die Bande der Fluoreszenzemission leicht hin zum kurzwelligen Teil des Spektrums versetzt. Deren Struktur ähnelt jedoch stark der der Fluoreszenzbande des einfach substituierten Farbstoffs. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregung bei $\lambda = 591$ nm beträgt auch hier 100%. Als Extinktionskoeffizient wurde ein Wert von $19100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für das Maximum bei dieser Wellenlänge ermittelt. In der Theorie sollte ein am Kern doppelt substituiertes Produkt erheblich langwelliger absorbieren als der monosubstituierte Farbstoff, dem trägt das oben abgebildete Spektrum allerdings nicht Rechnung. Ebenso sollte bei Zweitsubstitution an der entsprechenden gegenüber liegenden Position gemäß Abb. 130 das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgrund der hohen Symmetrie vergleichsweise einfach ausfallen. Dass das Gegenteil der Fall ist, zeigt Abb. 134:

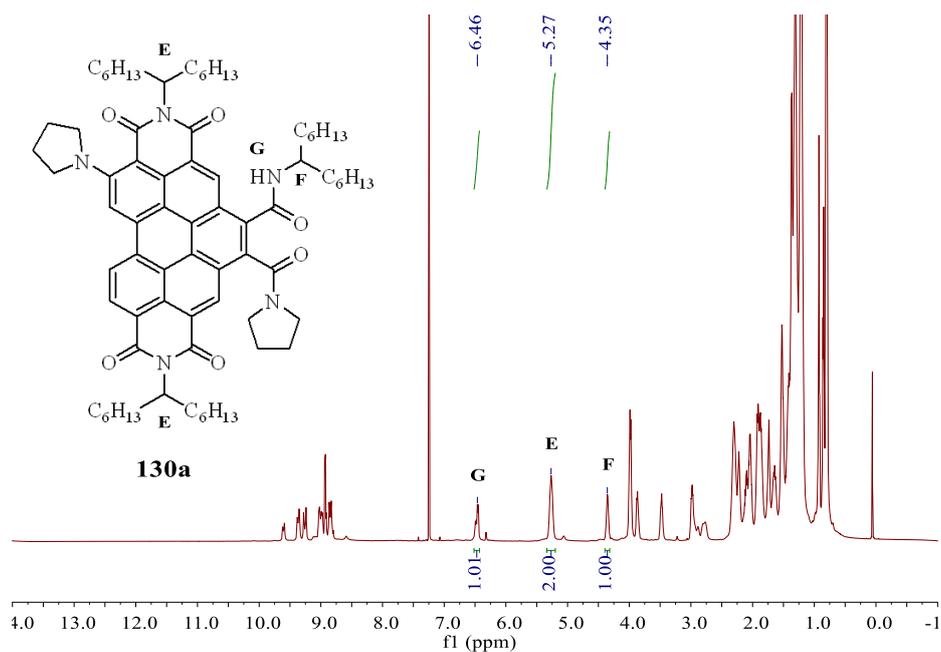


Abb. 134: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) des zweifach substituierten Benzoperylentrisimids **130a** + **130b**, hier exemplarisch im Vergleich zur mutmaßlichen Struktur von **130a**.

Im arylischen Bereich des Spektrums ist ein breiter Satz von Signalen zu beobachten, deren Zuordnung nicht ohne weiteres gelingt. Einen Hinweis liefert dagegen das COSY-NMR-Spektrum (Abb. 135):

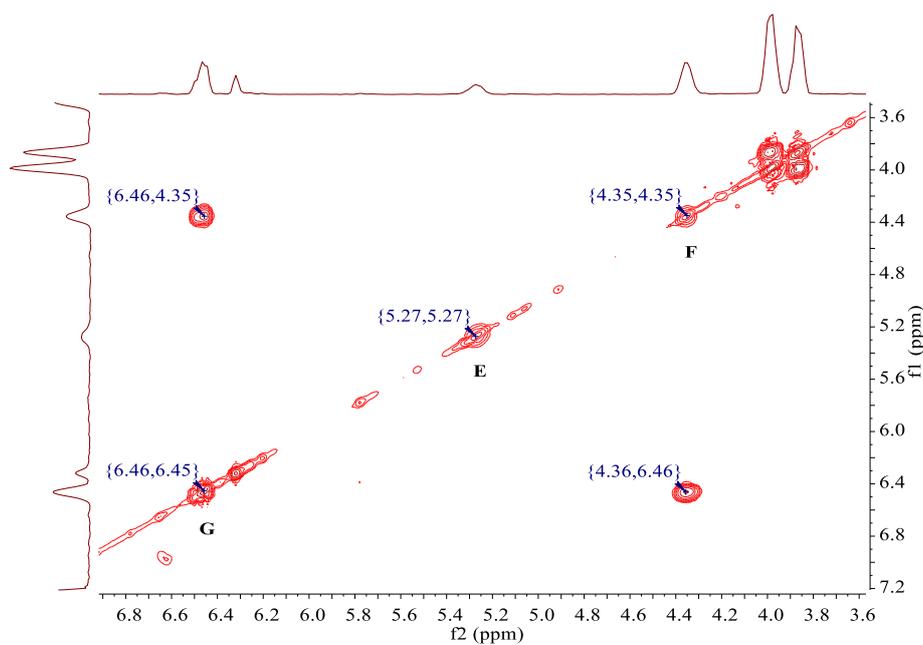


Abb. 135: COSY-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) des zweifach substituierten Benzoperylentrisimids **130a** + **130b**.

Die Signale **E** und **F** lassen sich anhand ihrer charakteristischen Verschiebungen und dem Verhältnis ihrer Integrale, wie bereits im Zusammenhang mit dem Bichromophor **96** diskutiert (vgl. Abb. 91), den Protonen an den jeweiligen tertiären Kohlenstoffatomen der aliphatischen Seitenketten zuordnen. Interessant in diesem Zusammenhang ist nun, dass, wie die Kreuzsignale im COSY-NMR-Spektrum zeigen, eine vicinale Kopplung zwischen dem Signal **F**, welches dem Proton am tertiären Kohlenstoff des lateral lokalisierten aliphatischen Rests entspricht, und dem noch unbekanntem Signal **G** vorliegt. Letzteres ist mit einem Wert von $\delta = 6.46$ ppm zudem auffallend weit ins Tieffeld verschoben. Für den Fall, dass der seitliche Dicarbonsäureimid-Fünfring geschlossen vorliegt, ist kein realistisches Szenario denkbar, bei dem eine solche vicinale Kopplung des Protons **F** mit einem weiteren Proton vorliegen kann. Es kann daher mit ziemlicher Sicherheit daraus abgeleitet werden, dass die Substitution mit einem weiteren Äquivalent Pyrrolidin mit einer Öffnung des Fünfrings einhergeht. Dafür spricht auch, dass die chemische Verschiebung des Signals **G** im üblichen Bereich solcher Carbonsäureamid-Protonen liegt.^[121] Durch Vergleich mit dem Protonenspektrum des monosubstituierten Produkts **129** lässt sich zudem sagen, dass bei geschlossenem Ring mindestens zwei Signale noch weiter im Tieffeld auftreten müssten, da die zwei entsprechenden Protonen (**A**, vgl. Abb. 131) durch die Nähe zu jeweils zwei Carbonylsauerstoffen eine starke Abschirmung erfahren müssten. Als weiteres Indiz kann gewertet werden, dass die Elementaranalyse sowie das Signal für den Molekülpeak im hochauflösenden Massenspektrum für den Fall einer Ringöffnung noch genauer den berechneten Werten entsprechen als für den Fall einer Kernsubstitution, bei der zwei zusätzliche Protonen verloren gehen würden. Da der Angriff des Pyrrolidins in der Theorie an beiden Carbonsäureimid-Kohlenstoffen erfolgen kann, ist die Entstehung zweier Isomere denkbar. Aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit, welche sich damit auch in den analytischen Daten niederschlägt, gelang eine Klärung dieser Frage jedoch nicht; es muss daher davon ausgegangen werden, dass ein Gemisch von **130a** und **130b** vorliegt. Das Produkt konnte analysenrein in einer Ausbeute von 56% erhalten werden und wurde vollständig charakterisiert. Da insgesamt lediglich die zwei Produkte **129** und **130a** + **130b** erhalten, aber keine Hinweise auf zwei *unterschiedliche* monosubstituierte Verbindungen gefunden wurden, kann davon ausgegangen werden, dass zunächst der monosubstituierte Farbstoff entsteht, welcher anschließend weiterreagiert. Der elektronenreiche Ersts substituent ermöglicht daher also erst die Ringöffnung durch ein weiteres Äquivalent Pyrrolidin. Bemerkenswert ist bei dieser Reaktion außerdem, dass bereits nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden das zweifach substituierte Benzoperylentrisimid als Hauptprodukt erhalten

werden konnte. Dies ist allerdings aufgrund der unterschiedlichen Art der Zweitsubstitution in keiner Weise mit den entsprechenden, von *S. Christian* und *A. Hofer* synthetisierten, doppelt substituierten Perylenbisimiden zu vergleichen, welche zur Darstellung ausreichender Mengen Reaktionszeiten von mehreren Tagen benötigten.^[28,77,119]

Entsprechend dieser Ergebnisse sollte nun in einer weiteren Reaktion der Einfluss eines vergleichsweise elektronenärmeren Substituenten auf die Zweitsubstitution untersucht werden. Hierfür eignet sich insbesondere das *OBISIM*-Benzoperylen-Trisimid **100**, welches verhältnismäßig einfach durch Kondensationsreaktion von *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen* **46** mit 1-Hexylheptylamin synthetisiert werden kann.^[84] Der anellierte Imidazolring dieser Verbindung enthält eine NH-Funktion, deren freies Elektronenpaar am aromatischen System beteiligt ist, welches prinzipiell eher als elektronenreich angesehen werden kann, da sich hierbei sechs π -Elektronen auf fünf Atome verteilen. Das zweite, doppelt gebundene Stickstoffatom sorgt allerdings durch seine höhere Elektronegativität gegenüber den Kohlenstoffatomen dafür, dass das Gesamtsystem wieder elektronenärmer wird.^[75]

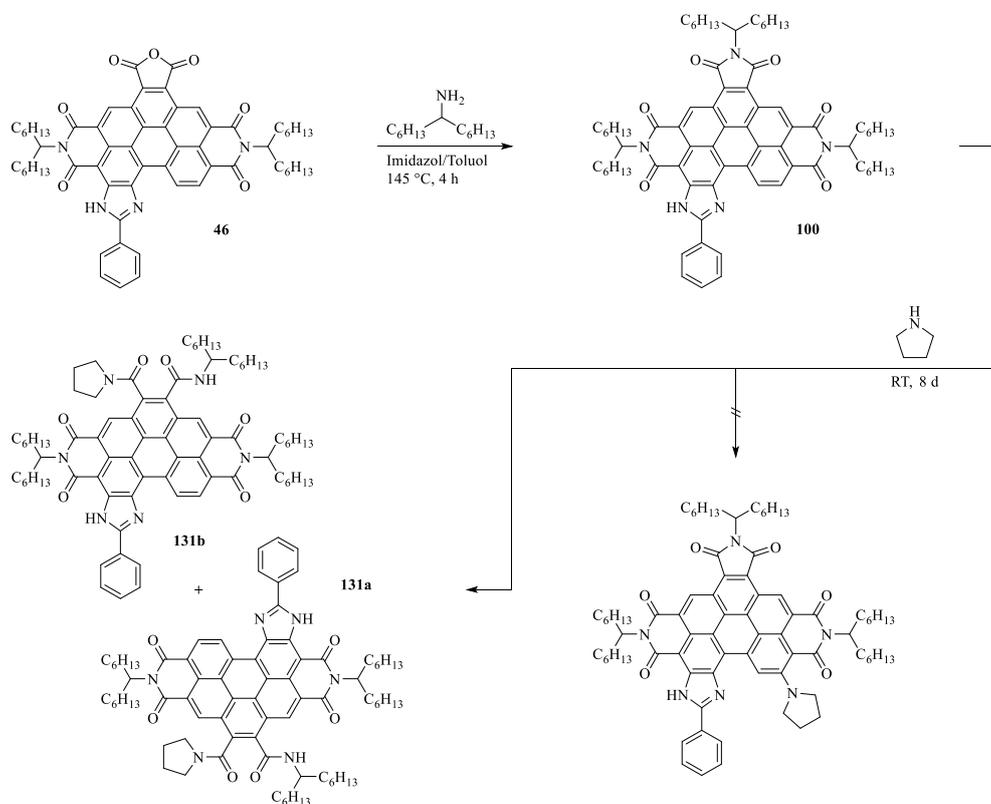


Abb. 136: Reaktionsschema zur Darstellung des *OBISIM*-Benzoperylentrisimids **100** sowie der Pyrrolidin-substituierten Isomere **131a** und **131b**.

Von A. Hofer wurde bereits *S13-Violettes-OBISIM 5* mit einem Überschuss Pyrrolidin umgesetzt, wonach nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen das entsprechende, am Kern monosubstituierte Produkt erhalten werden konnte.^[77,119] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst das Trisimid **100** hergestellt. Die Kondensationsreaktion von **46** mit 1-Hexylheptylamin lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung das Trisimid **100** in guter Ausbeute von 69%. Dieses wurde anschließend mehrere Tage in reinem Pyrrolidin gerührt (Abb. 136). Nach Aufarbeitung sowie säulenchromatographischer Aufreinigung wurde ein lichtempfindlicher, orangefarbener Feststoff erhalten, der massenspektrometrisch als das monosubstituierte Trisimid identifiziert werden konnte. Abb. 137 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum dieses Produkts:

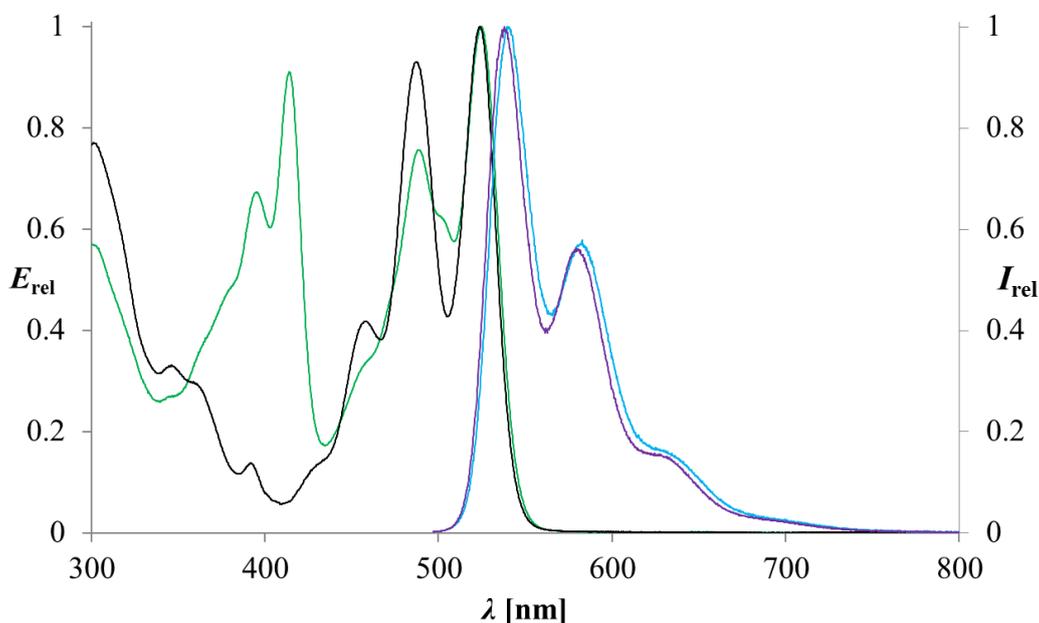


Abb. 137: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des monosubstituierten OBISIM-Benzoperyltrisimids **131a** + **131b** im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (türkis) des Edukts **100**.

Wie sich leicht erkennen lässt besitzt das Produkt hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften im UV/Vis-Bereich starke Ähnlichkeit mit denen des Edukts **100**, einzig die prägnante Bande im kurzwelligen Bereich des Spektrums ist nicht vorhanden. Da bereits in vorangegangenen Kapiteln der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, dass eine solche Bande häufig in den Absorptionsspektren entsprechender Benzoperyltrisimide vorkommt und daher

charakteristisch sein könnte, lässt dies vermuten, dass auch bei der hier durchgeführten Umsetzung eine Ringöffnung stattfindet. Darauf deutet auch die ansonsten starke Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von **100** und dem erhaltenen Produkt hin, auch die Bandenstrukturen der Fluoreszenzemissionen sind fast identisch. Im Falle einer Kernsubstitution müssten sich die Spektren stärker voneinander unterscheiden. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 48%, in der Literatur wird sie für derartige Trisimide mit Werten zwischen 36-70% angegeben.^[75,84] Der Extinktionskoeffizient wurde für das Maximum bei $\lambda = 524$ nm mit $61000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ermittelt, in der Literatur wird für das Edukt ein Wert von $51200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ genannt.^[84]

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefert ebenfalls entsprechende Hinweise auf eine Öffnung des Fünfringimids durch einen nucleophilen Angriff des Pyrrolidins (Abb. 138):

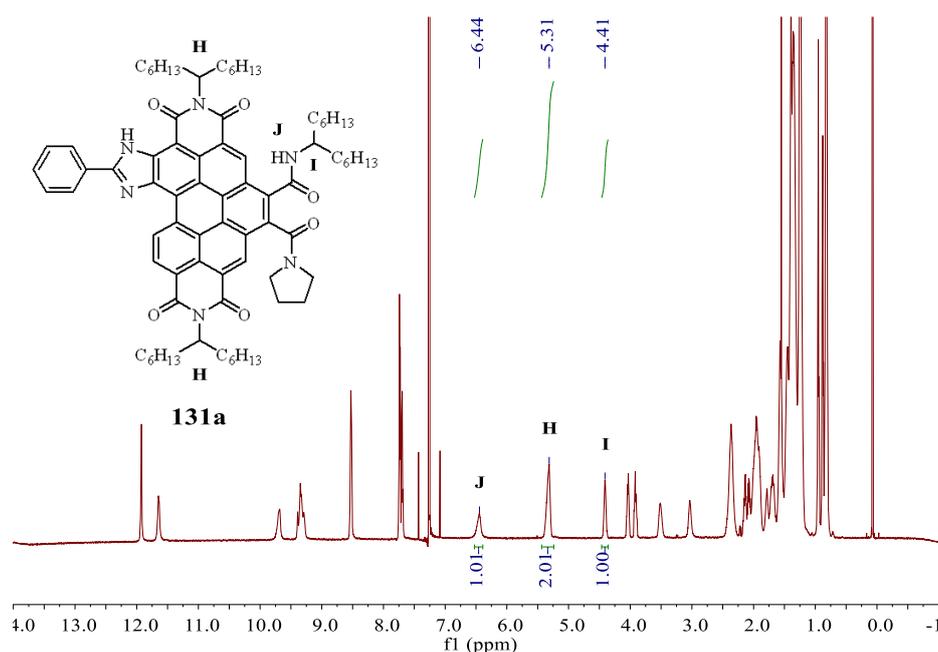


Abb. 138: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) des zweifach substituierten Benzoperyltrisimids **131a** + **131b**, hier exemplarisch im Vergleich zur mutmaßlichen Struktur von **131a**.

Wie auch bei dem zweifach substituierten Trisimid **130a** + **130b** ist neben den Signalen **H** und **I** für die Protonen an den tertiären Kohlenstoffen der aliphatischen Reste auch ein weiteres Signal **J** zu beobachten, welches mit einem Wert von $\delta = 6.44$ ppm eine fast

identische chemische Verschiebung im Vergleich zum entsprechenden Signal im ^1H -NMR-Spektrum von **130a** + **130b** aufweist; dieses kann daher auch einem solchen Carbonsäureamid-Proton zugeordnet werden. Wie die Kreuzsignale im COSY-NMR-Spektrum der Verbindung (Abb. 139) beweisen liegt hier ebenfalls eine vicinale Kopplung zwischen diesem Proton und dem Proton des lateral orientierten aliphatischen Rests vor:

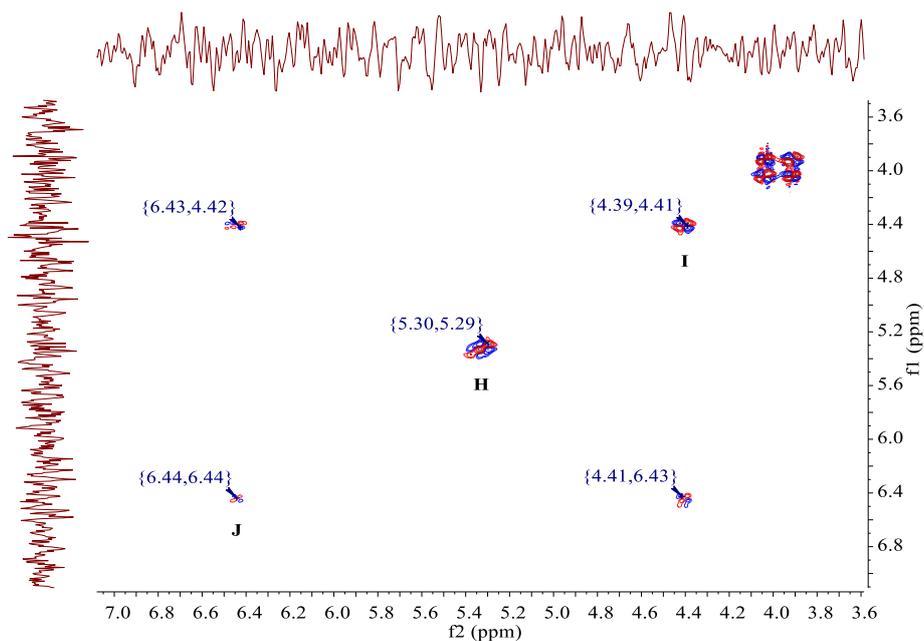


Abb. 139: COSY-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) des zweifach substituierten Benzopyrrolentrisimids **131a** + **131b**.

Zudem passen, wie auch bei **130a** + **130b**, die Werte der Elementaranalyse sowie des Molekülpeaks im hochauflösenden Massenspektrum noch besser zu den berechneten Werten einer geöffneten Struktur **131a** + **131b**, wie sie in Abb. 136 dargestellt ist, welche im Vergleich zwei zusätzliche Protonen trägt. Der Farbstoff wurde analysenrein erhalten und weiterhin vollständig charakterisiert.

Es kann also festgehalten werden, dass auch für den Fall eines Benzopyrrolentrisimids, das einen im Vergleich weniger elektronenreichen Substituenten trägt, bei der Reaktion mit Pyrrolidin die Öffnung des Fünfringimids gegenüber der Zweitsubstitution am Kern bevorzugt ist. Bezeichnend ist dabei, dass die Ringöffnung bei den hier beschriebenen

Reaktionen erst *nach* erfolgter Erstsstitution zu gelingen scheint. Es konnten jedenfalls für das Edukt **43** keine Hinweise auf eine direkte Ringöffnung gefunden werden. Im Hinblick auf die langen Reaktionszeiten, die für die von *S. Christian* und *A. Hofer* synthetisierten, zweifach Pyrrolidin-substituierten Perylenbisimide notwendig sind, lässt sich daher schließen, dass der nucleophile Angriff des Pyrrolidins an den Carbonylkohlenstoffen des Fünfringimids sich in Bezug auf seine Reaktionsgeschwindigkeit ziemlich klar zwischen der Erst- und einer weiteren Kernsubstitution einordnen lässt.^[28,77,119] Eine solche Reaktion mit einem dritten bzw. zweiten Äquivalent Pyrrolidin konnte für die hier beschriebenen Umsetzungen von **43** und **100** mit einem Überschuss Pyrrolidin jedoch auch nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen nicht beobachtet werden.

2.6.2 **Synthese neuartiger Azetidin-substituierter Benzoperylentrismide und Perylenbisimide**

Neben der Reaktion mit Pyrrolidin wurden von *S. Christian* auch Versuche zur Umsetzung von *S13-Perylenbisimid 3* mit weiteren primären und sekundären Aminen und Diaminen durchgeführt, um Hinweise auf den bislang noch ungeklärten Reaktionsmechanismus zu erhalten.^[28] Dabei zeigte sich, dass neben Pyrrolidin lediglich bei Einsatz der primären Amine *n*-Propylamin und *n*-Butylamin sowie der primären Diamine Ethylendiamin und Tetramethyldiamin eine Reaktion in zeitlich vertretbarem Rahmen zu beobachten ist. Piperidin als das nächstgrößere Homologe zu Pyrrolidin zeigte dabei eine deutlich reduzierte Reaktivität. Es wurde von *S. Christian* vermutet, dass neben der Löslichkeit des Edukts **3** im jeweiligen Reaktant auch sterische Effekte eine Rolle im Zusammenhang mit der Reaktivität spielen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten daher weitere Versuche zur Umsetzung entsprechender Farbstoffe mit Azetidin **18** als nächstkleinerem Ringsystem durchgeführt und insbesondere hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit und des Substitutionsmusters der erhaltenen Produkte untersucht werden.

Das Reaktionsschema für die Umsetzung des unsubstituierten Benzoperylentrismids **43** mit einem Überschuss Azetidin bei Raumtemperatur ist in Abb. 140 dargestellt:

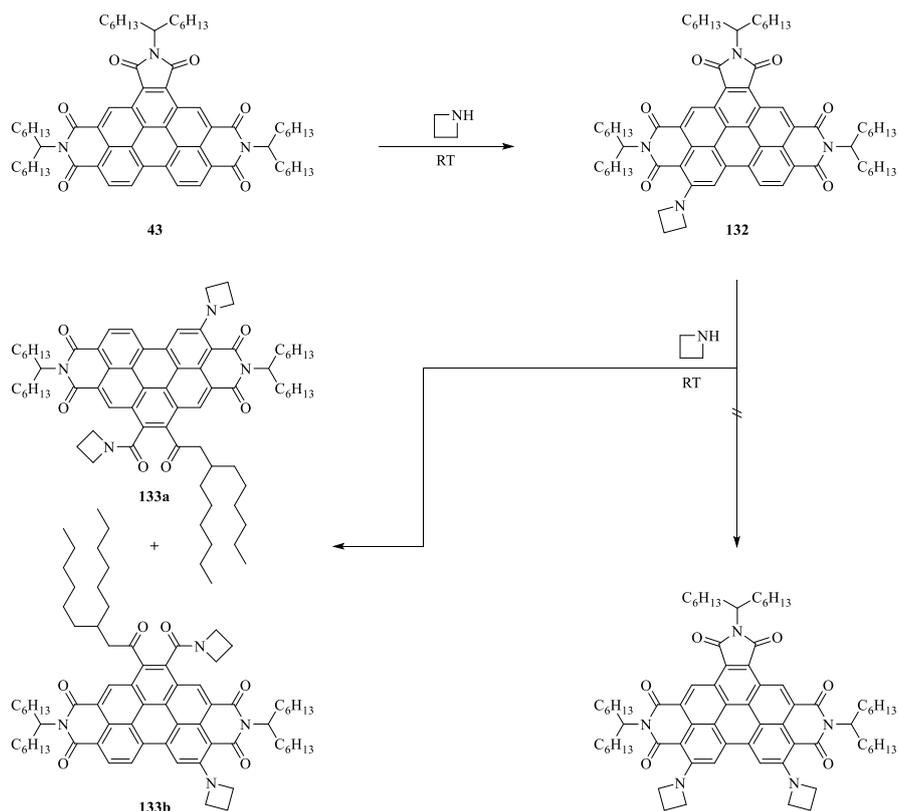


Abb. 140: Reaktionsschema zur Darstellung des monosubstituierten Benzoperyltrisimids **132** sowie der disubstituierten Isomere **133a** und **133b**.

Die Umsetzung des Trisimids **43** mit einem Überschuss Azetidin **18** bei Raumtemperatur führt nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung auch hier zu zwei Produkten, welche mittels Massenspektrometrie als das einfach und das doppelt substituierte Trisimid identifiziert und in einer Ausbeute von 9% bzw. 32% erhalten werden konnten. Auch diese Farbstoffe erwiesen sich als lichtempfindlich und wurden daher unter Lichtausschluss aufgereinigt und gelagert.

Für das monosubstituierte Produkt lassen sich die Signale im ¹H-NMR-Spektrum, insbesondere diejenigen im arylischen Bereich, analog zu denen im Spektrum des verwandten, Pyrrolidin-substituierten Trisimids **129** interpretieren (vgl. Abb. 131). Diese Analyse wird zudem durch ein COSY-NMR-Spektrum des Farbstoffs gestützt, welches zeigt, dass wie zu erwarten lediglich eine vicinale Kopplung für die fünf Kernprotonen vorliegt; daraus folgt insgesamt, dass auch bei **132** das gleiche, in Abb. 140 dargestellte

Substitutionsmuster vorliegt. Die Verbindung konnte weiterhin vollständig charakterisiert werden. Die optischen Eigenschaften sind in Abb. 141 gezeigt:

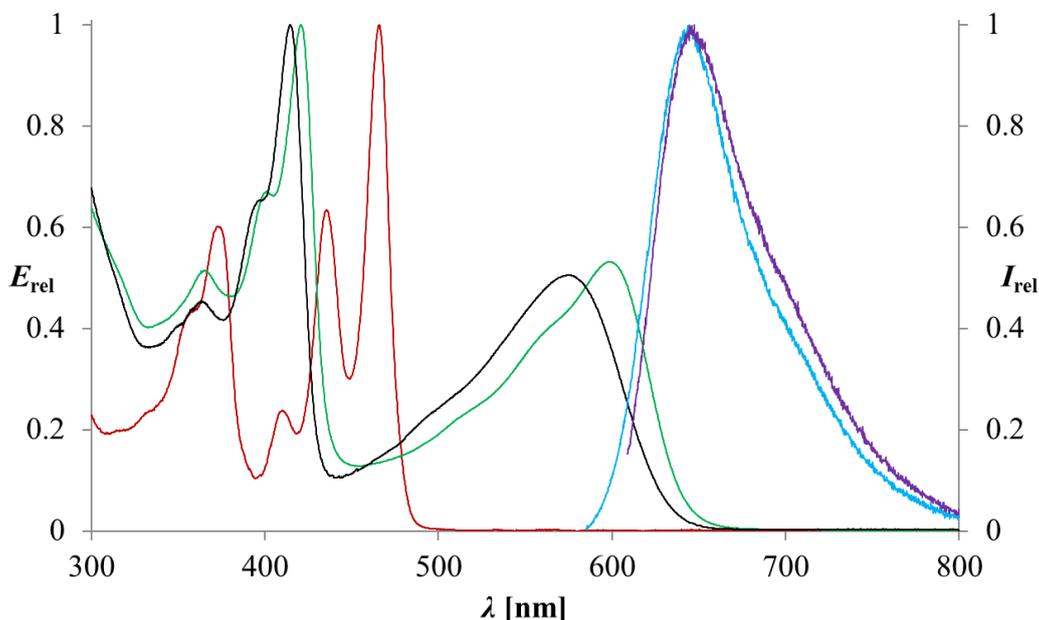


Abb. 141: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (türkis) des monosubstituierten Benzopyrrolidons **132** im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett) der monosubstituierten Verbindung **129** sowie dem Absorptionsspektrum (rot) des Edukts **43**.

Wie zu erwarten gleichen sowohl das Absorptions- wie auch das Fluoreszenzspektrum in ihrem Verlauf stark denen des verwandten Trisimids **129**, was aus dem gleichen Substitutionsmuster sowie den ähnlichen Donoreigenschaften des Azetidyl- und des Pyrrolidylrests resultiert. Die langwellige Bande im Absorptionsspektrum von **132** ist im Vergleich zum Absorptionsspektrum von **129** gegenüber der kurzwelligen etwas weiter hypsochrom verschoben. Die Bandenstruktur der Fluoreszenzemission bei Anregung der langwelligen Absorptionsbande ist für beide Verbindungen nahezu identisch, die Fluoreszenzquantenausbeute fällt dabei für **132** mit einem Wert von 94% nur unwesentlich geringer aus als für **129** mit einem Wert von 100%.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des zweifach substituierten Produkts **133a** + **133b** ähnelt ebenfalls sehr der analogen, doppelt Pyrrolidyl-substituierten Verbindung **130a** + **130b**, auch hier

lässt sich ein entsprechendes Signal für ein Carbonsäureamidproton mit einem Wert von $\delta = 6.33$ ppm finden, das im COSY-NMR-Spektrum eine vicinale Kopplung mit dem Signal des Protons am tertiären Kohlenstoff der lateral orientierten aliphatischen Seitenkette mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.42$ ppm aufweist. Es muss daher auch bei dieser Reaktion von einer Ringöffnung infolge eines nucleophilen Angriffs des Azetidinmoleküls an einem der Carbonylkohlenstoffe ausgegangen werden. Auch diese Verbindung konnte vollständig charakterisiert werden, Abb. 142 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung:

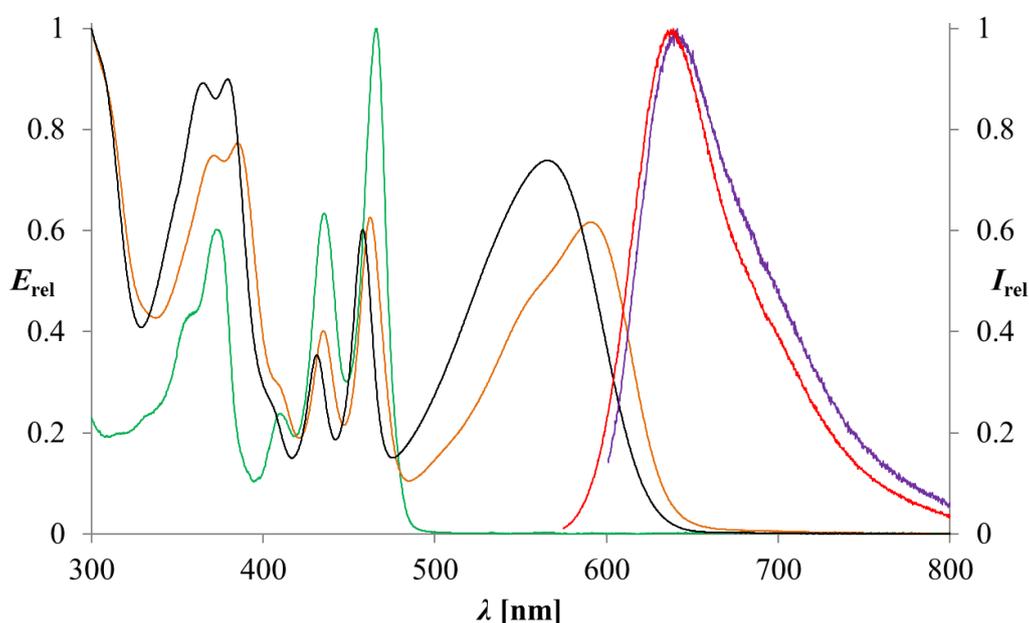


Abb. 142: Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des zweifach Azetidin-substituierten Benzopyrrolidins **133a+133b** im Vergleich zu dem Absorptions- (braun) und Fluoreszenzspektrum (violett) der doppelt Pyrrolidin-substituierten Verbindung **130a+130b** sowie dem Absorptionsspektrum (grün) des Edukts

43.

Wie der analoge Farbstoff **130a+130b** weist auch die zweifach Azetidin-substituierte Verbindung **133a+133b** im kurzwelligen Bereich des Absorptionsspektrums eine hohe Ähnlichkeit zum unsubstituierten Edukt **43** auf, der Verlauf der langwelligen Bande ähnelt der des entsprechenden doppelt Pyrrolidin-substituierten Produkts. Wie auch beim Vergleich der Spektren der beiden monosubstituierten Verbindungen in Abb. 141 sind jedoch die Banden im Absorptionsspektrum von **133a+133b** aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Donoreigenschaften des Azetidinyl- gegenüber dem Pyrrolidinylsubstituenten leicht

hypsochrom verschoben; dieser Effekt fällt hierbei wie auch in Abb. 141 für die langwellige Bande stärker aus als im kurzwelligen Bereich des Spektrums. Die Fluoreszenzbanden der beiden analogen Verbindungen bei Anregung der jeweiligen langwelligen Absorptionsbande zeigen ebenfalls einen sehr ähnlichen Verlauf, die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei beiden Verbindungen 100%.

Die Umsetzung von *S13-Perylenbisimid* **3** mit einem Überschuss an Azetidin bei Raumtemperatur führt überraschenderweise bereits nach einer Reaktionszeit von 16 h fast vollständig zum zweifach substituierten Produkt **135**, wie sich leicht mittels DC anhand des Farbeindrucks der einzelnen Spots feststellen ließ. Nach Aufarbeitung sowie säulenchromatographischer Aufreinigung konnte dieses analysenrein in einer Ausbeute von 34% erhalten werden, eine Isolierung des nur noch in Spuren vorhandenen monosubstituierten Farbstoffs **134** gelang nicht. **135** konnte weiterhin vollständig charakterisiert werden und erwies sich ebenfalls als lichtempfindlich, die Verbindung wurde daher unter Lichtausschluss aufgereinigt und gelagert. Das Reaktionsschema zur Darstellung der mono- sowie disubstituierten Farbstoffe zeigt Abb. 143:

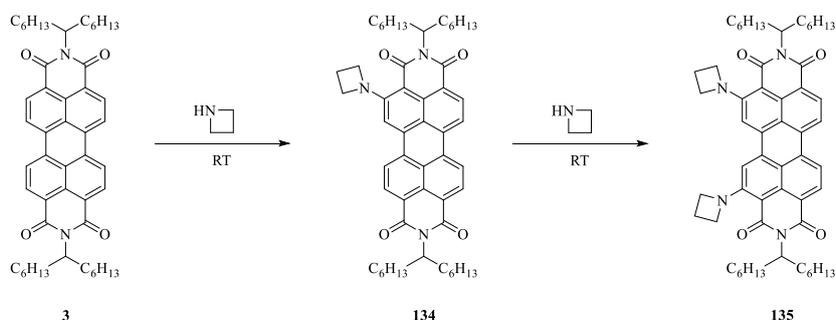
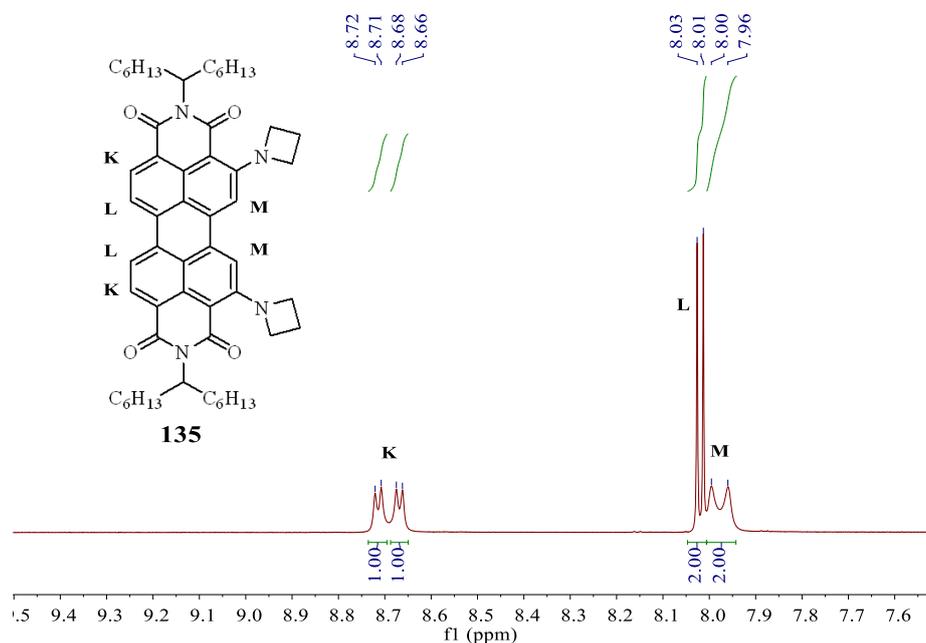


Abb. 143: Reaktionsschema zur Darstellung der mono- und disubstituierten *S13-Perylenebisimide* **134** und **135**.

S. Christian gelang die Darstellung der zu **135** analogen, Pyrrolidin-substituierten Verbindung lediglich in einer Ausbeute von 2%, wofür eine Reaktionszeit von 9 Tagen notwendig war.^[28] Es zeigt sich also, dass im Vergleich die Substitutionsreaktion in Azetidin wesentlich schneller abläuft als in Pyrrolidin. Dies kommt bei der in Abb. 143 dargestellten Reaktion wesentlich stärker zum Tragen als bei den bislang diskutierten Benzoperylen-trisimiden, da dort zum einen die schnellere Erstsabstition aufgrund des elektronenarmen aromatischen

Systems auch bereits in Pyrrolidin relativ zügig stattfindet, zum anderen die Zweitsubstitution durch nucleophilen Angriff an den Carbonylkohlenstoffen mit anschließender Ringöffnung einem völlig anderen Mechanismus folgt und daher in diesem Fall nicht vergleichbar ist.

Das Substitutionsmuster des zweifach substituierten Farbstoffs **135** lässt sich analog zur von *S. Christian* angewandten Methode durch Vergleich der Kopplungen im HMBC-NMR-Spektrum sowie im NOESY-NMR-Spektrum bestimmen.^[28] Auf eine Darstellung aller entsprechenden, theoretisch denkbaren Regioisomere wird an dieser Stelle verzichtet (vgl. Dissertation *S. Christian*). Wird davon ausgegangen, dass aus der Umsetzung mit Azetidin das gleiche Substitutionsmuster resultiert wie aus der Umsetzung mit Pyrrolidin, so sollten im HMBC-NMR-Spektrum lediglich zwei Kopplungen zwischen den Carbonylkohlenstoff-atomen und den äußeren aromatischen Protonen zu sehen sein. Abb. 144 zeigt, dass dies hier der Fall ist:



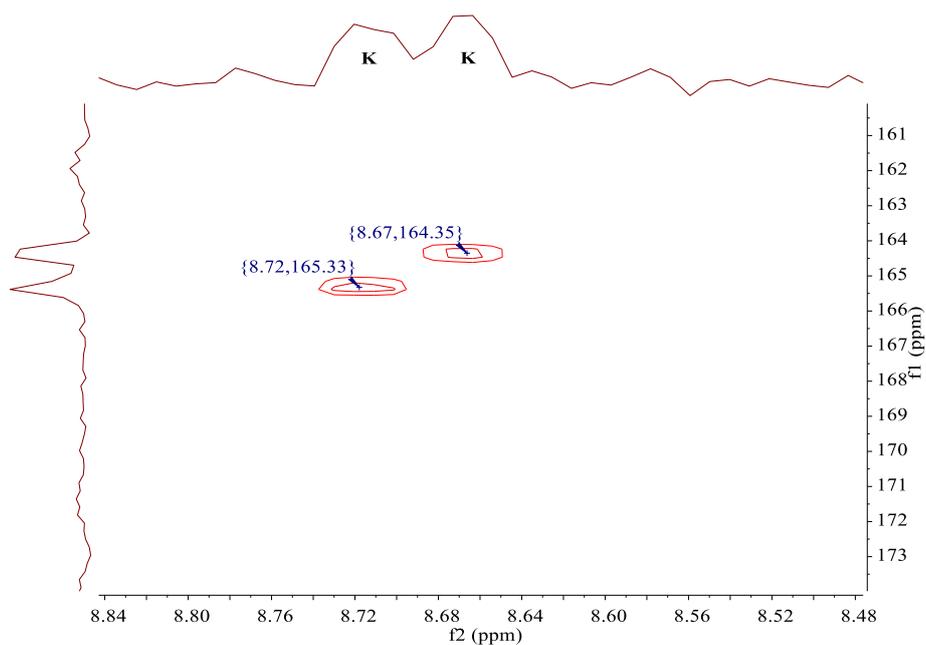


Abb. 144: Zuordnung der arylischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) des disubstituierten Perylenbisimids **135** (oben), Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) des disubstituierten Perylenbisimids **135** (unten).

Die Signale der Protonen **K** sind aufgrund der Nähe zu den Carbonylsauerstoffen am weitesten ins Tieffeld verschoben. Die Kopplungskonstante dieser beiden Dubletts ($^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz) findet sich auch im Dublett der beiden Protonen **L** wieder ($^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz), woraus sich die oben abgebildete Zuordnung ergibt. Diese wird zusätzlich durch das zugehörige COSY-NMR-Spektrum gestützt, das Kreuzsignale zwischen den Signalen der Protonen **K** und **L**, nicht aber **M** zeigt (Abb. 145).

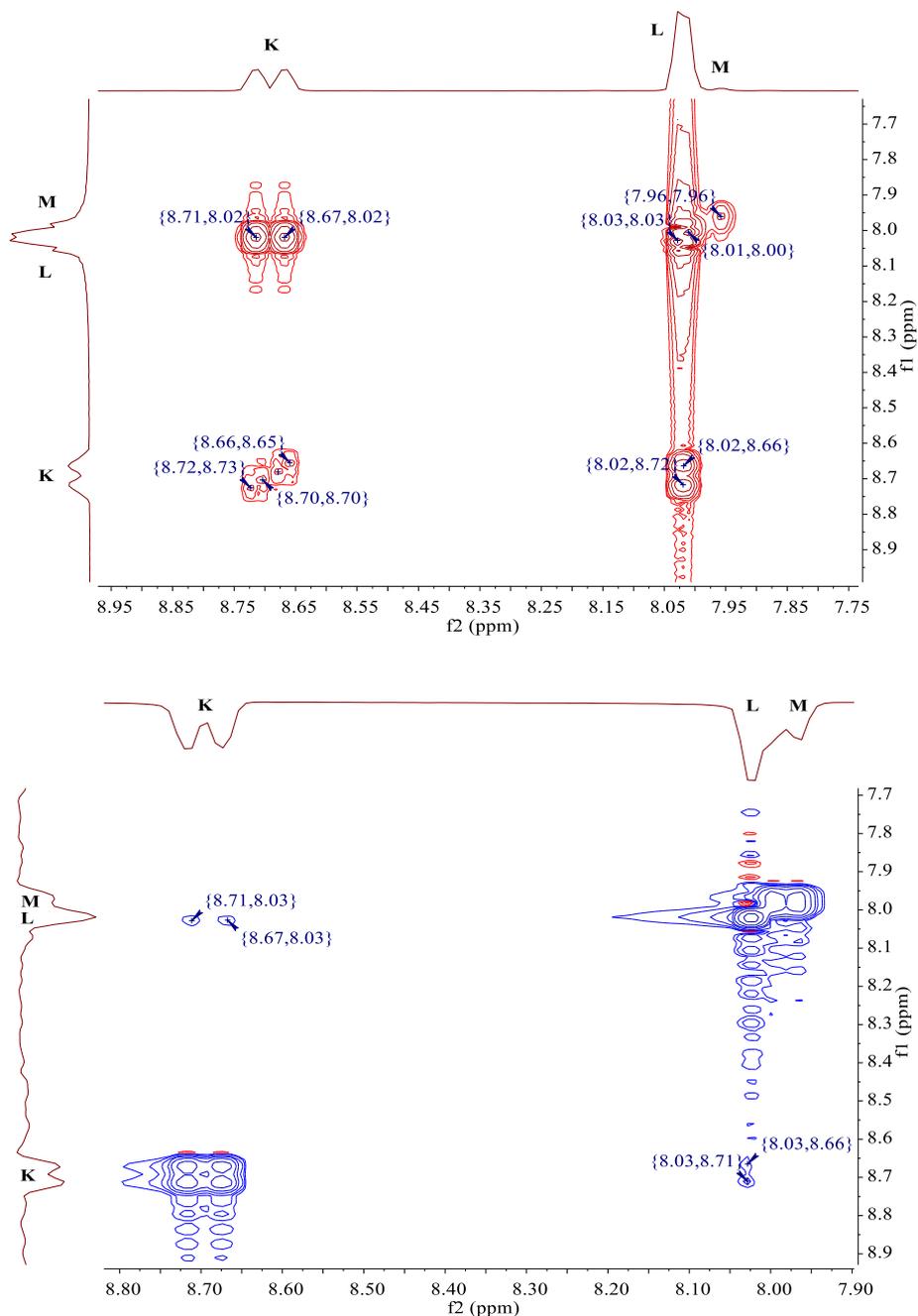


Abb. 145: Ausschnitt aus dem COSY-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) von **135** (oben), Ausschnitt aus dem NOESY-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) von **135** (unten).

Die endgültige Zuordnung gelingt über das NOESY-NMR-Spektrum der Verbindung, das die Kopplungen räumlich benachbarter Protonen zueinander zeigt. Dieses zeigt lediglich ein Kreuzsignal zwischen den Signalen der Protonen **K** und **L**, das Signal der Protonen **M** ist hingegen von den beiden anderen Signalen räumlich entkoppelt. Es muss daher das in Abb. 146 gezeigte 2,11-Muster vorliegen, da bei den anderen beiden dargestellten, theoretisch denkbaren Regioisomeren, welche lediglich zwei Kopplungen im HMBC-NMR-Spektrum

aufweisen, aufgrund der räumlichen Nähe der aromatischen Protonen im NOESY-NMR-Spektrum kein Signalsatz vollständig von den anderen beiden entkoppelt vorliegen sollte.

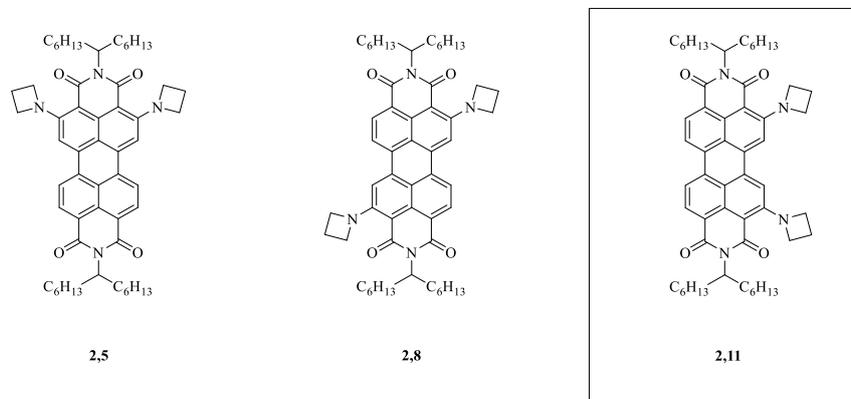
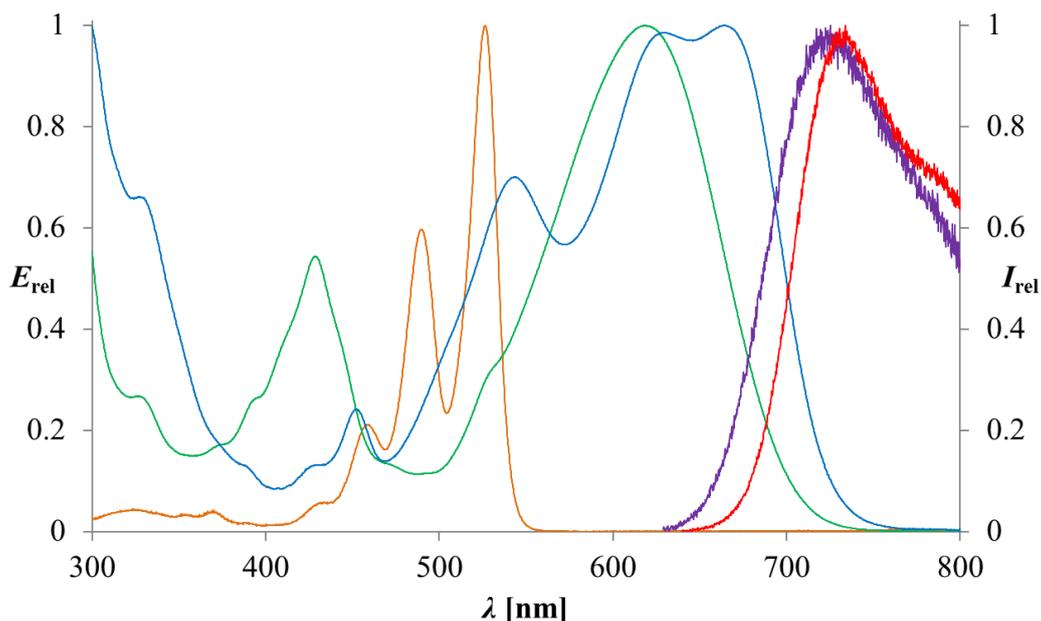


Abb. 146: Übersicht über die theoretisch denkbaren Konstitutionsisomere des disubstituierten Perylenbisimids **135**, welche zwei HMBC-Kopplungen zwischen den Carbonylkohlenstoffatomen und den benachbarten aromatischen Protonen aufweisen. Die NMR-spektroskopischen Analysen deuten darauf hin, dass das hier hervorgehobene 2,11-Muster vorliegt.

Die Isolierung des monosubstituierten Produkts **134** gelingt ebenfalls, wenn die Reaktionszeit kurz gehalten und der Fortschritt der Reaktion mittels DC verfolgt wird. Auf diese Weise lässt sich beobachten, dass die Erstsabstitution bereits nach einer Stunde vollständig abgeschlossen ist. Dass diese also wie auch bei den entsprechenden Pyrrolidin-substituierten Verbindungen wesentlich schneller abläuft als die Zweitsubstitution, vereinfacht die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung ungemein, da nur Spuren des Edukts **3** und des disubstituierten Produkts **135** abgetrennt werden müssen. Eine Auftrennung ähnlicher Mengen an **134** und **135** wäre aufgrund der sehr ähnlichen R_f -Werte äußerst aufwendig und würde nur zu geringen Ausbeuten der reinen Substanzen führen. Bei den hier durchgeführten Versuchen konnte der monosubstituierte Farbstoff **134** in Ausbeuten von bis zu über 90% erhalten werden. Die Verbindung wurde vollständig charakterisiert, wie auch **135** erwies sie sich als lichtempfindlich und wurde daher unter Lichtausschluss aufgereinigt und gelagert. Wie bereits genannt wird sie bei längerer Reaktionszeit fast vollständig zum disubstituierten Farbstoff **135** umgesetzt, sodass bei der Aufreinigung nur noch Spuren des einfach substituierten Intermediats zu detektieren sind. Da zudem, wie die NMR-spektroskopischen Analysen ergeben haben, der disubstituierte Farbstoff **135** das in Abb. 146 dargestellte Substitutionsmuster besitzt, muss der monosubstituierte Farbstoff **134** daher das

entsprechende, in Abb. 143 gezeigte Muster mit dem Azetidiny substituenten in Position 2 aufweisen.

Abb. 147 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beiden Farbstoffe:



*Abb. 147: Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot) des zweifach Azetidin-substituierten Perylenbisimids **135** im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett) der monosubstituierten Verbindung **134** sowie dem Absorptionsspektrum (braun) des Edukts **3**.*

Die Substitution mit dem elektronenreichen Azetidinyrest bewirkt wie erwartet eine stark langwellige Verschiebung der Absorptionsbanden. Die Rotverschiebung infolge der Ersts substitution fällt dabei weit stärker aus als bei Substitution mit einem weiteren Äquivalent Azetidin. Zusätzlich wird eine generelle Verbreiterung der Absorptionsbanden gegenüber denen des Edukts **3** beobachtet. Die Struktur der Banden sowohl der mono- wie auch der disubstituierten Verbindung ähnelt dabei sehr derjenigen der Banden der entsprechenden Pyrrolidin-substituierten Farbstoffe, wobei hier im Vergleich wie auch bei den bereits diskutierten, entsprechend substituierten Benzoperylentrisimiden der Pyrrolidiny substituent eine stärkere bathochrome Verschiebung induziert als der Azetidiny substituent.^[28,119] Der Extinktionskoeffizient für das langwellige Maximum bei $\lambda = 664$ nm im Absorptionsspektrum

des zweifach Azetidin-substituierten Produkts **135** liegt mit einem Wert von $26100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in einem ähnlichen Bereich wie der der analogen, Pyrrolidin-substituierten Verbindung und damit wesentlich niedriger als der des Edukts **3**, welcher für die langwellige Bande einen Wert von $88000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ besitzt. Im Fluoreszenzspektrum reichen die Banden infolge der stark rotverschobenen Absorptionsbanden bereits in den NIR-Bereich hinein, und zwar so weit, dass sie mit dem vorhandenen Fluoreszenzspektrometer nicht mehr vollständig aufgelöst werden konnten. Die ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten mit einem Wert von 18% für die einfach substituierte respektive 19% für die doppelt substituierte Verbindung sind daher tendenziell als leicht zu niedrig anzusehen, gleichzeitig besitzen beide Farbstoffe jedoch eine weitaus geringere Fluoreszenzemission als das Edukt **3** mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 100%.

Insgesamt zeigt sich, dass Farbstoffe mit fast identischen Eigenschaften der von *S. Christian* synthetisierten, Pyrrolidin-substituierten Farbstoffe ausgehend von *S13-Perylenbisimid 3* um Größenordnungen schneller dargestellt und wesentlich unkomplizierter aufgereinigt werden können, wenn Azetidin anstelle von Pyrrolidin als Reaktant eingesetzt wird. Wie die NMR-, UVVis- und fluoreszenzspektroskopischen Analysen zeigen, besitzen beide Verbindungsarten das gleiche Substitutionsmuster sowie fast identische optische Eigenschaften, wobei im Vergleich die Fluoreszenzquantenausbeuten bei den Azetidin-substituierten Produkten **134** und **135** sogar noch etwas höher ausfallen.

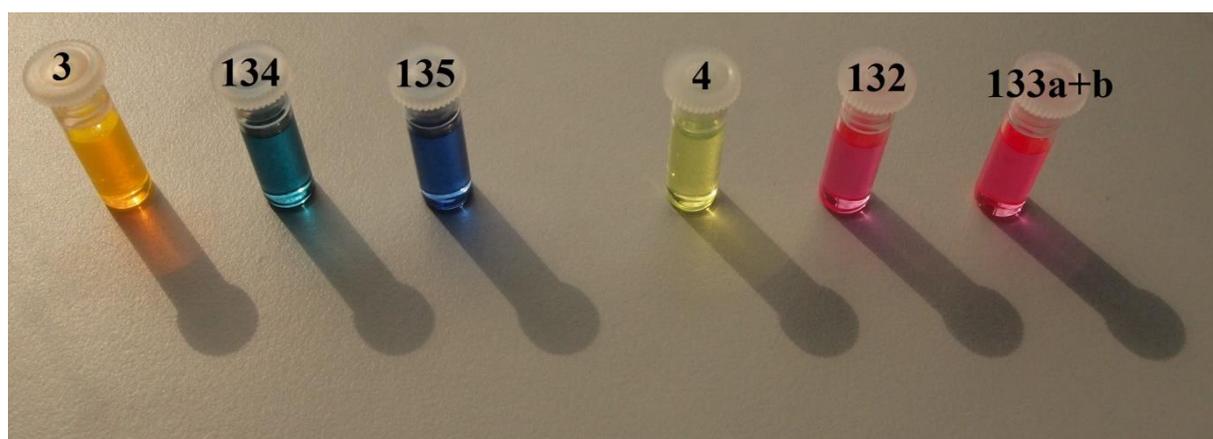


Abb. 148: Lösungen der entsprechenden, Azetidin-substituierten Farbstoffe und ihrer Edukte in Chloroform.

2.6.3 Reaktionskinetische Untersuchungen ausgewählter *peri*-Arylen-Verbindungen mit Azetidin

Mit Hilfe der UVVis-Spektroskopie sollte nun im Folgenden der Reaktionsverlauf der Umsetzung von **3** mit Azetidin sowie weiterer verwandter Perylen- und Benzoperylenfarbstoffe mit Azetidin und Pyrrolidin verfolgt werden, um einen Vergleich der relevanten reaktionskinetischen Parameter zu ermöglichen. Eine entsprechende Untersuchung der Umsetzung von **3** in Pyrrolidin wurde bereits von *S. Christian* durchgeführt und ergab eine negative Aktivierungsenergie von $E_A = -37 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[28,119] Eine vergleichbare Analyse von *A. Hofer* bezüglich der Umsetzung des im Vergleich nächstgrößeren *peri*-Arylens S13-Terrylenbisimid in Pyrrolidin ergab eine leicht positive Aktivierungsenergie von $E_A = 23 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[77] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten daher ebenfalls über die Abnahme der Extinktion der intensivsten Bande im Verlauf der Reaktion die Geschwindigkeitskonstanten k bei Temperaturen von 15, 20, 25, 30, 35 und 40 °C bestimmt, deren linearer Zusammenhang nach *Arrhenius* und *Eyring* aufgezeigt und aus dem entsprechenden Plot die Aktivierungsenergie abgeleitet werden. Die Abnahme der Extinktion um die Hälfte des ursprünglichen Werts wird hierbei als Halbwertszeit (HWZ) der Reaktion bezeichnet. Für aussagekräftige Ergebnisse sollten insgesamt 20 Messungen in den ersten 2.5 HWZ durchgeführt werden, ein Wert von 10 HWZ wurde als $t = \infty$ definiert, da in diesem Bereich die Abnahme der Extinktion weniger als 0,1% beträgt und daher vernachlässigt werden kann. Eine Umsetzung von **3** in reinem Azetidin erwies sich aufgrund dieser Voraussetzungen jedoch als nicht praktikabel, da, wie bereits unter 2.6.2 genannt, die Erstsabstufung in reinem Azetidin bereits nach einer Stunde abgeschlossen war und die Messrate des vorhandenen UV/Vis-Spektrometers für ein hochauflösendes Spektrum unter diesen Bedingungen nicht ausreichte. Es wurde daher eine Mischung aus Azetidin und Chloroform als Reaktionsmedium eingesetzt; hierbei erwies es sich als Herausforderung, ein geeignetes Mischungsverhältnis zu finden, welches die oben genannten Voraussetzungen erfüllt, jedoch gleichzeitig aufgrund der Verlangsamung der Reaktion bei höheren Temperaturen auch bei diesen eine Durchführung der entsprechenden Messreihen in vertretbarem Zeitrahmen ermöglicht. Ein Mischungsverhältnis von $\text{CHCl}_3/\text{Azetidin} = 17:13$ erwies sich hierfür schließlich als geeignet. Das Volumen der Küvette, welche für alle in diesem Kapitel diskutierten Messreihen eingesetzt wurde betrug 300 μL ; eine konstante Temperatur der Küvette wurde gewährleistet durch eine spezielle Halterung, welche über

einen Wasserkreislauf mit einem Thermostat verbunden war. Abb. 149 zeigt die entsprechende Messreihe bei einer Temperatur von 25 °C:

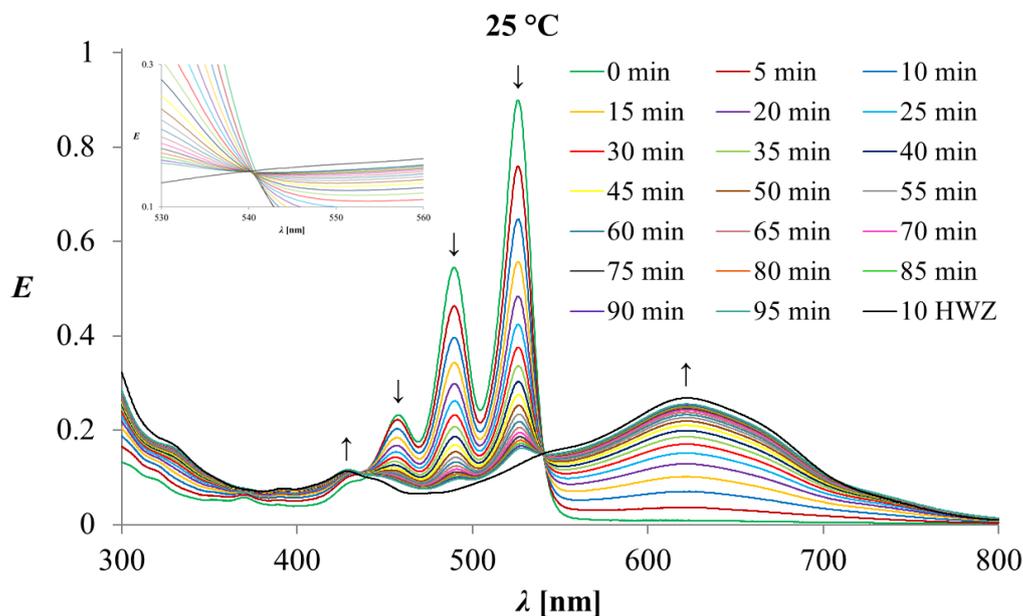


Abb. 149: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Perylenbisimid **3** in einem Gemisch von CHCl_3 /Azetidin = 17:13 bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min.

Einschub: Isobestischer Punkt bei 541 nm.

Innerhalb der ersten 2.5 HWZ wurden 20 Messungen aufgenommen, jeweils in einem Intervall von 5 min. Eine weitere Messung zeigt den Verlauf der Absorption nach 10 HWZ. Das Spektrum verdeutlicht die kontinuierliche Umsetzung des Edukts **3** zum monosubstituierten Produkt **134**. Der Fortschritt der Reaktion lässt sich leicht anhand der Abnahme der drei Absorptionsbanden des Edukts, insbesondere der intensivsten bei 526 nm sowie der Zunahme der langwelligeren Bande bei 623 nm nachvollziehen (vgl. Abb. 147). Die kurzwellige Bande des Produkts bei 428 nm ist ebenfalls bereits leicht angedeutet. Ebenso ist die Ausbildung isobestischer Punkte bei 435 und 541 nm zu beobachten, an denen sich alle Kurven schneiden. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion einheitlich und ohne die Entstehung von Nebenprodukten abläuft, da diese eine Ausbildung solcher isobestischer Punkte verhindern würden.^[122] Es veranschaulicht auch noch einmal, dass tatsächlich zunächst nur das monosubstituierte Produkt **134** entsteht, aus dem dann in einer Folgereaktion der doppelt substituierte Farbstoff **135** gebildet wird. Weiterhin wird

deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit weitaus geringer ist als die der Erstsustitution. Da das Azetidin bei dieser Reaktion im großen Überschuss eingesetzt wird, handelt es sich formal um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Die Umsetzung von **3** erfolgt hierbei mit einer Geschwindigkeit, welche proportional zur Konzentration des Edukts ist. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion wurden daher sowohl die Abnahme der Extinktion der intensivitätsstärksten Eduktbande wie auch die Zunahme der Extinktion der langwelligenen Absorptionsbande des Produkts gegen die Zeit beobachtet. Wird nun $\ln(E_0 - E_\infty)/(E_t - E_\infty)$ gegen die Zeit aufgetragen, so wird eine Gerade erhalten, deren Steigung k entspricht (Abb. 150):

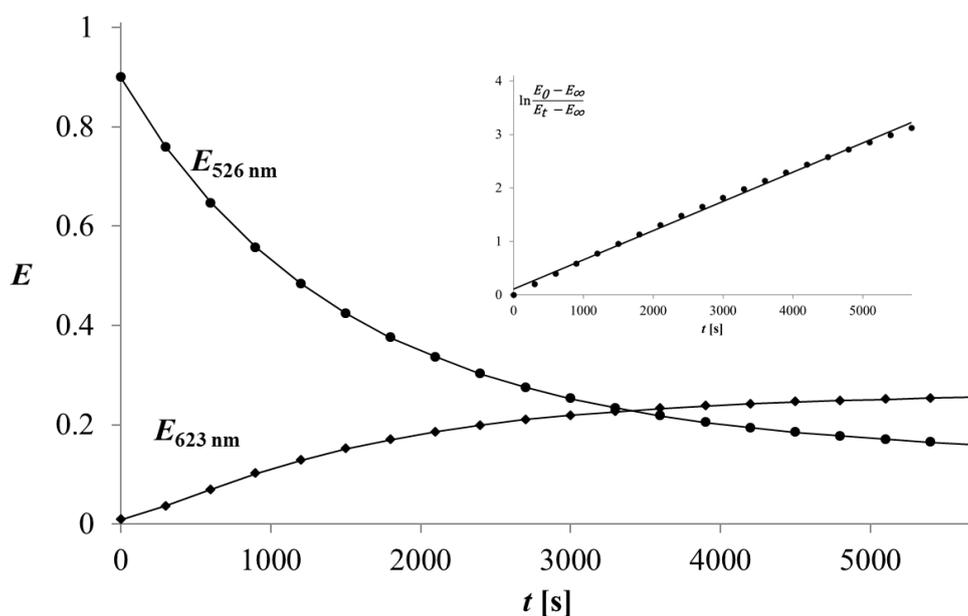
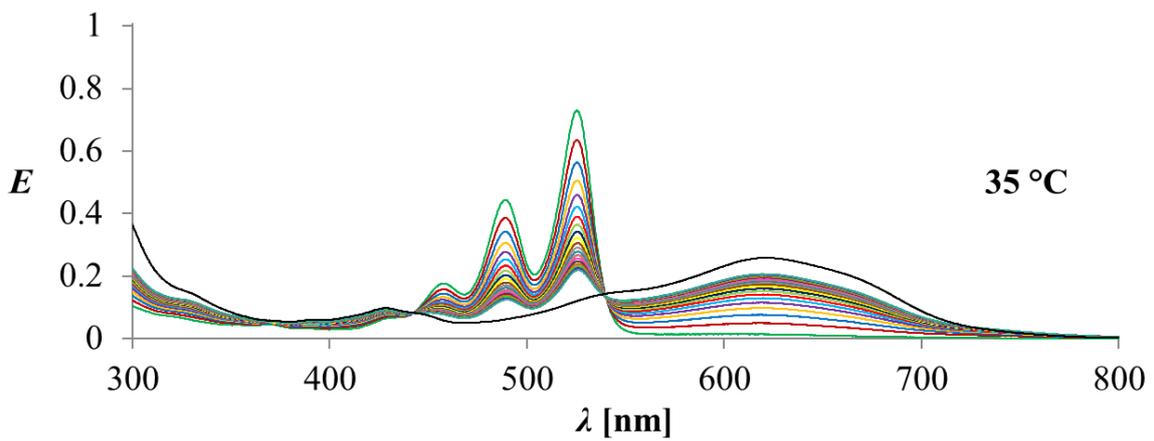
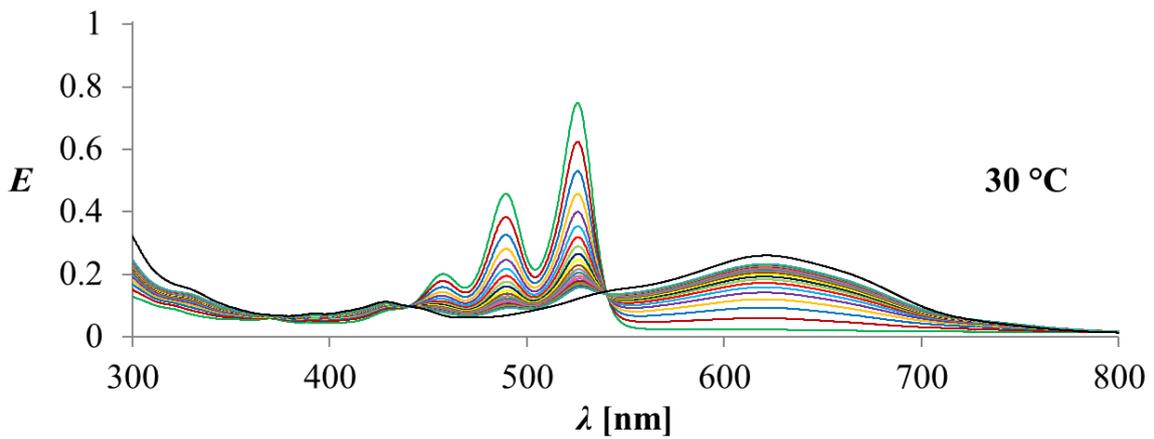
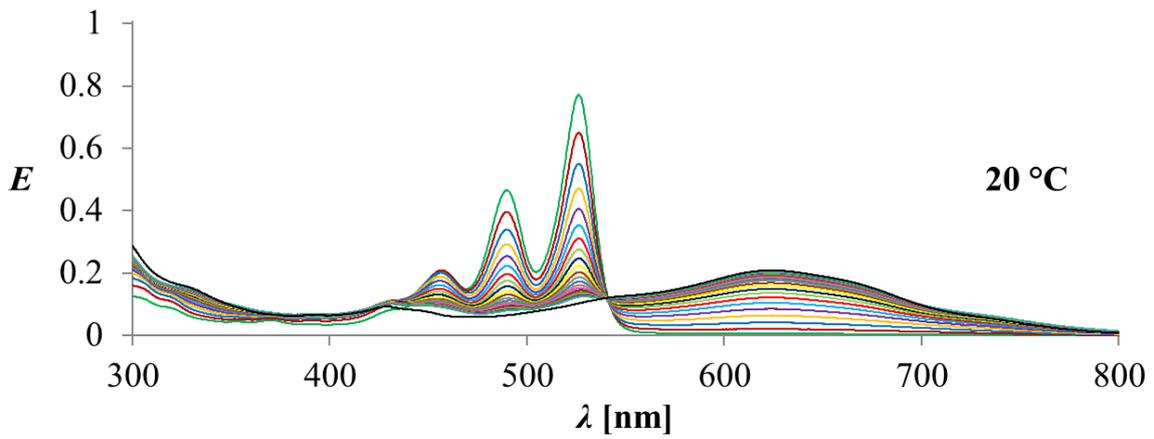
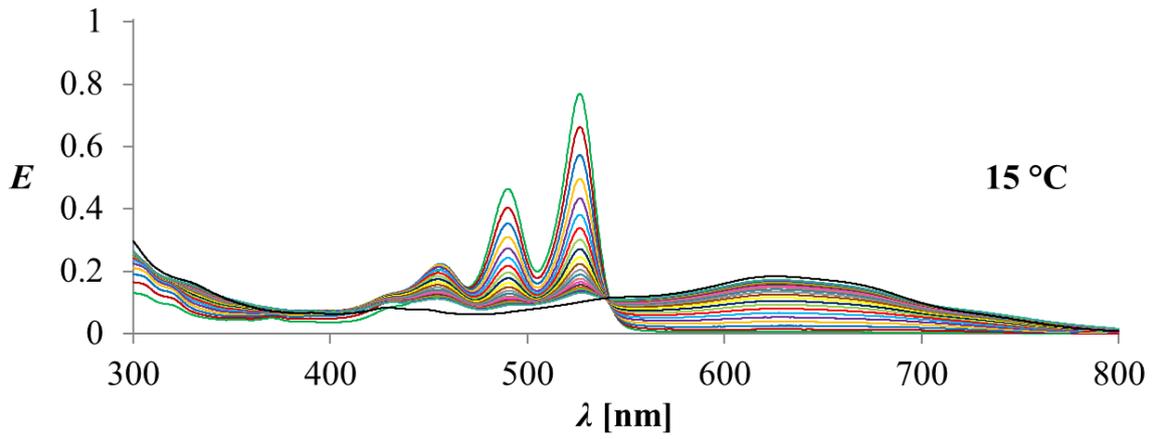


Abb. 150: Änderung der Extinktion der Absorptionsbanden des Edukts bei 526 nm bzw. des Produkts bei 623 nm während der Umsetzung von **3** in einem Gemisch von $\text{CHCl}_3/\text{Azetidin} = 17:13$. Einschub: Kinetik erster Ordnung bei 526 nm ($k_{25^\circ\text{C}} = 5.48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $R^2 = 1.00$, $n = 20$ Messungen).

Dabei entspricht E_0 der Extinktion beim Start der Reaktion, E_t der Extinktion zum jeweiligen Zeitpunkt und E_∞ der Extinktion nach 10 HWZ. Auf diese Weise wurden nun ebenfalls die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k für alle weiteren, bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführten Messreihen bestimmt. Die zugehörigen UV/Vis-Spektren sind in Abb. 151 dargestellt:



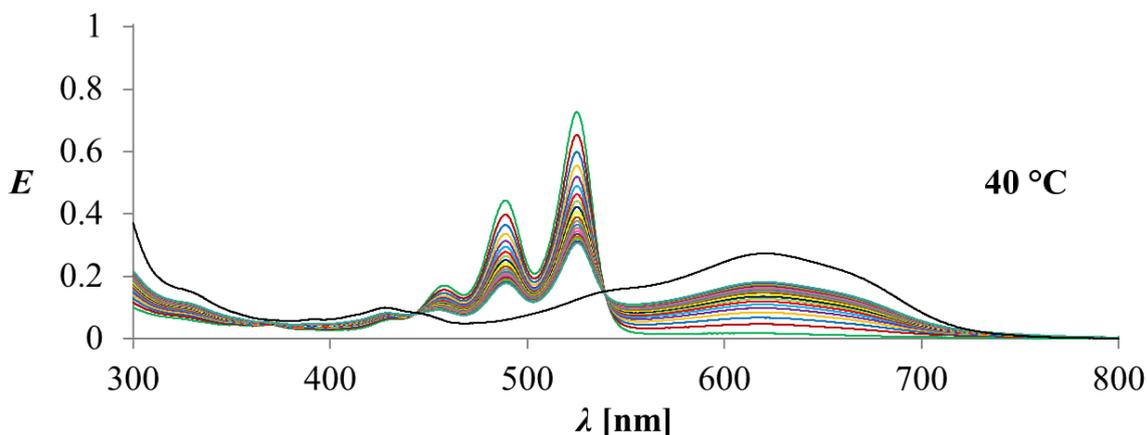


Abb. 151: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Perylenbisimid **3** in einem Gemisch von $\text{CHCl}_3/\text{Azetidin} = 17:13$ bei 15, 20, 30, 35 und 40 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min.

Wie sich vor allem an der Abnahme der intensitätsstärksten Bande bei 526 nm erkennen lässt, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur. Alle Spektren zeigen den isosbestischen Punkt bei 541 nm. Der kurzwelligere isosbestische Punkt bei 443 nm ist vor allem bei den Spektren gut ausgeprägt, welche bei höherer Temperatur aufgenommen wurden. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass bei den Messreihen bei niedrigerer Temperatur aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit am Ende bereits teilweise die Zweitsubstitution eingesetzt hatte. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die unterschiedlichen Temperaturen sind in Tab. 2 aufgelistet:

Tab. 2: Übersicht über die mittels reaktionskinetischer Messreihen bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k sowie weitere, in diesem Zusammenhang relevante Parameter.

T [°C]	V (Azetidin) [μL]	c_a (Azetidin) [mol · L ⁻¹]	$10^4 \cdot k$ [s ⁻¹]	R^2
15	130	6.45	5.44	1.00
20	130	6.45	6.06	1.00
25	130	6.45	5.48	1.00
30	130	6.45	4.93	0.99
35	130	6.45	3.09	0.98
40	130	6.45	1.99	0.97

Die Ergebnisse zeigen im Einklang mit den abgebildeten Spektren, dass die Umsetzung umso schneller abläuft, je tiefer die Temperatur ist, bei der die Reaktion durchgeführt wird. Die Temperatur darf aber nicht zu tief sein, in diesem Fall unterhalb von 20 °C, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit wieder sinkt. Dies wurde von *S. Christian* in ähnlicher Weise für die Umsetzung von **3** mit Pyrrolidin gefunden und kann möglicherweise auf die bei tieferen Temperaturen geringere Löslichkeit des Farbstoffs **3** im Reaktionsmedium zurückgeführt werden. Für die Beziehung zwischen der Temperatur T und der Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich nach der Theorie von *Arrhenius* ein linearer Zusammenhang, welcher durch die nachfolgend aufgeführte *Arrhenius-Gleichung* beschrieben wird:^[123]

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{V})$$

A wird dabei als Frequenzfaktor bezeichnet, während es sich bei R um die allgemeine Gaskonstante handelt; T steht für die Temperatur und E_A für die Aktivierungsenergie der Reaktion. Letztere lässt sich dementsprechend in einem *Arrhenius-Plot* durch Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ aus der Steigung der Regressionsgeraden ermitteln, wobei die Steigung dem Ausdruck $-E_A/R$ entspricht. Tab. 3 zeigt die relevanten Daten zur Erstellung des entsprechenden *Arrhenius-Plots*, welcher in Abb. 152 dargestellt ist. $k_{15\text{ °C}}$ wird hierbei aufgrund der nichtlinearen Beziehung vernachlässigt, ebenso wie $k_{40\text{ °C}}$ aufgrund der geringeren Güte der linearen Regression.

Tab. 3: Relevante Daten zur Erstellung des entsprechenden *Arrhenius-Plots*.

T [°C]	T [K]	$10^{-3} \cdot 1/K$ [K ⁻¹]	$10^4 \cdot k$ [s ⁻¹]	$\ln k$
20	293	3.41	6.06	-7.41
25	298	3.36	5.48	-7.51
30	303	3.30	4.93	-7.61
35	308	3.25	3.09	-8.08

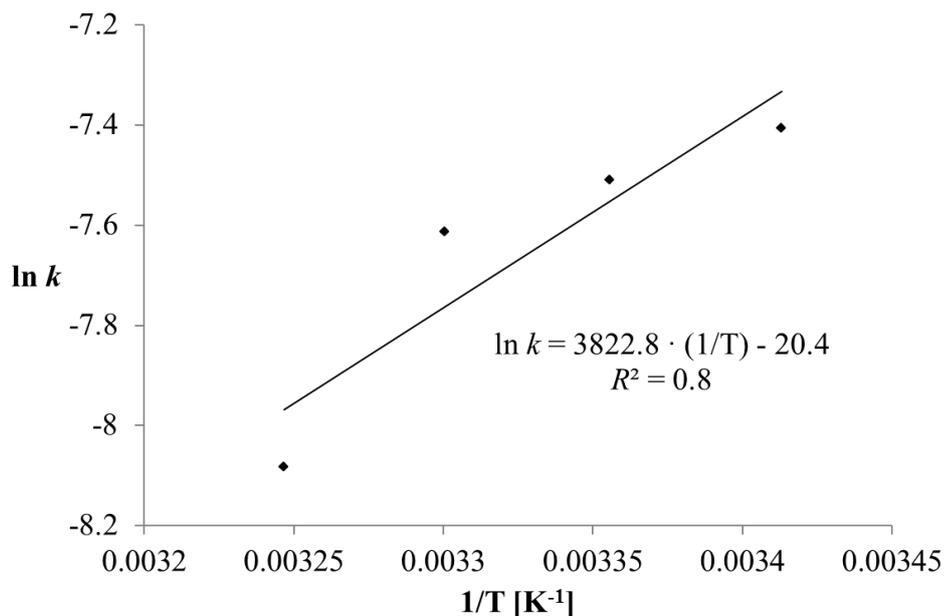


Abb. 152: Arrhenius-Plot der Umsetzung von **3** mit Azetidin.

Gemäß der Ausgleichsgeraden der linearen Regression beträgt die Steigung 3823 K, was nach Gleichung (V) dem Ausdruck $-E_A/R$ entspricht. Mit einem Wert der allgemeinen Gaskonstante von $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ergibt sich demnach für die Aktivierungsenergie ein negativer Wert:

$$E_A = -31.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{VI})$$

Nach der Theorie von Eyring besteht für die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und der Temperatur folgender Zusammenhang:^[124]

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (\text{VII})$$

Hierbei steht k_B für die Boltzmannkonstante, h für das Plancksche Wirkungsquantum, ΔH^\ddagger für die Aktivierungsenthalpie, R für die allgemeine Gaskonstante, T für die Temperatur und ΔS^\ddagger für die Aktivierungsentropie. Dementsprechend kann ΔH^\ddagger durch Auftragung von $\ln(k/T)$

gegen $1/T$ aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelt werden. Die relevanten Daten sind in Tab. 4 zusammengefasst, den dazugehörigen Graphen zeigt Abb. 153:

Tab. 4: Relevante Daten zur Erstellung des entsprechenden Eyring-Plots.

T [°C]	T [K]	$10^{-3} \cdot 1/K$ [K ⁻¹]	$10^4 \cdot k$ [s ⁻¹]	$\ln(k/T)$
20	293	3.41	6.06	-13.09
25	298	3.36	5.48	-13.21
30	303	3.30	4.93	-13.33
35	308	3.25	3.09	-13.81

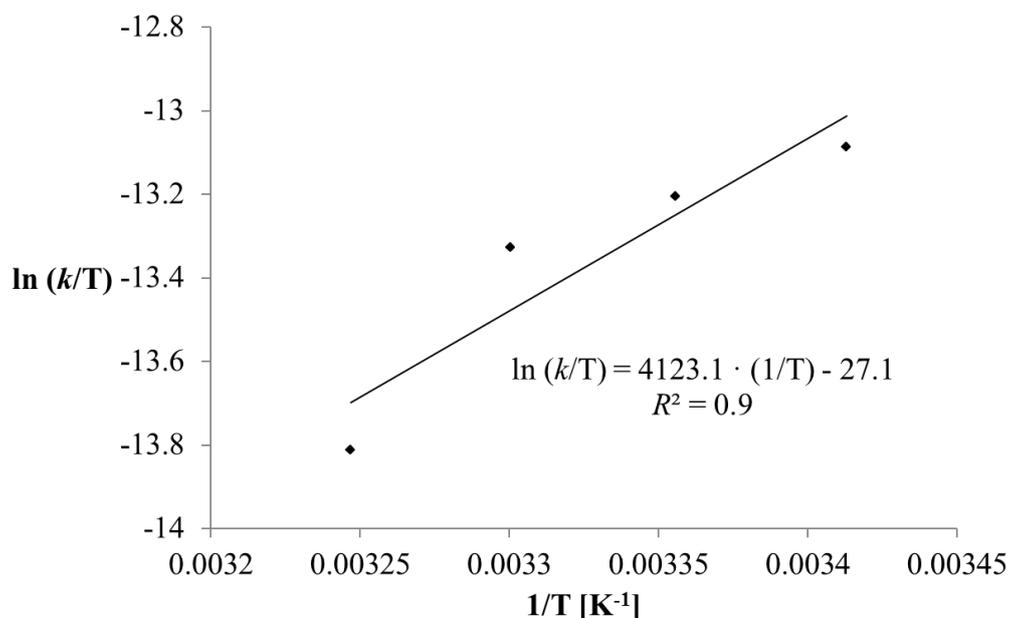


Abb. 153: Eyring-Plot der Umsetzung von **3** mit Azetidin.

Die aus dem Graphen ermittelte Steigung beträgt 4123 K, gemäß Gleichung (VII) stimmt dies mit dem Ausdruck $-\Delta H^\ddagger/R$ überein. Damit ergibt sich für die Aktivierungsenergie der folgende Wert:

$$\Delta H^\ddagger = -34.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{VIII})$$

Der Achsenabschnitt entspricht dem Ausdruck $\ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$, woraus sich die Entropie der Reaktion bestimmen lässt:

$$\Delta S^\ddagger = -422.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{IX})$$

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach *Arrhenius* und *Eyring* berechneten negativen Werte für die Aktivierungsenergie bzw. der Aktivierungsenthalpie der Umsetzung von *S13-Perylenbisimid 3* mit Azetidin weichen nur geringfügig voneinander ab und liegen geringfügig unter dem von *S. Christian* gefundenen Wert von -37 kJ mol^{-1} für die Reaktion von **3** mit Pyrrolidin, welcher über einen *Arrhenius-Plot* ermittelt wurde.^[28,119]

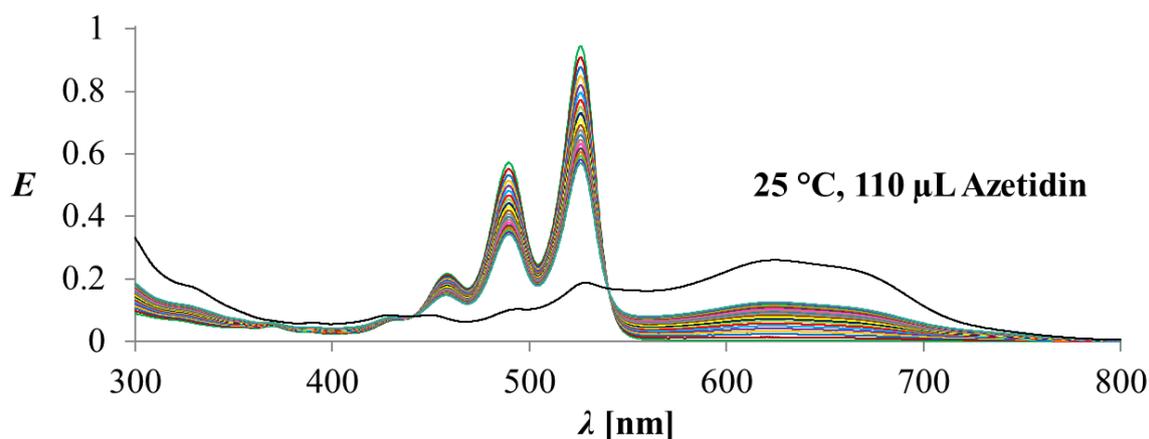
Wie bereits genannt musste das Reaktionsmedium für die durchgeführten reaktionskinetischen Messreihen mit Chloroform verdünnt werden, da die Geschwindigkeit der Umsetzung von **3** in reinem Azetidin zu hoch bzw. die Messrate des vorhandenen UV/Vis-Spektrometers zu niedrig war, um Spektren in ausreichender Auflösung zu erhalten. Für die durchgeführten Messreihen wurden daher immer 17 Volumenteile einer Stammlösung von **3** in Chloroform mit 13 Volumenteil Azetidin in einer vortemperierten Küvette gemischt und sofort die Messreihe gestartet, diese wurden also immer bei konstanter Konzentration des Azetidins und dem Edukt **3** durchgeführt. Wird nun die Temperatur konstant gehalten und das eingesetzte Mischungsverhältnis von Azetidin und der Stammlösung, d. h. das Verhältnis der beiden Reaktanden zueinander variiert, so lässt sich nach Bestimmung der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k über die in Abb. 150 gezeigte Art und Weise durch Auftragen von $\ln k$ gegen $\ln c_{\text{azetidin}}$ aus der Steigung der linearen Regression die Reaktionsordnung der Umsetzung bestimmen. Die relevanten Daten sind in Tab. 5 dargestellt.

Da eine rasche Umsetzung bei einer höheren Azetidinkonzentration zur Folge hat, dass die Reaktion vor Beendigung der Messreihe abgeschlossen ist, würde es das Ergebnis verfälschen, wenn alle 20 Messpunkte zur Bestimmung der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante herangezogen würden, diese würde zu niedrig ausfallen. Es wurden daher nur diejenigen Messpunkte verwertet, die eine lineare Abhängigkeit bei der Auftragung entsprechend Abb. 132 zeigten; die Anzahl dieser ist daher zusätzlich in Tab. 5 mit angegeben.

Tab. 5: Übersicht über die mittels reaktionskinetischer Messreihen bei unterschiedlichen Konzentrationen an Azetidin im Reaktionsmedium ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k sowie weitere, in diesem Zusammenhang relevante Parameter.

T [°C]	V (Azetidin) [μL]	c_a (Azetidin) [mol · L ⁻¹]	$10^4 \cdot k$ [s ⁻¹]	R^2	Messpunkte [n]
25	110	5.46	1.18	0.99	20
25	120	5.95	2.96	0.99	20
25	130	6.45	5.48	1.00	20
25	140	6.95	11.2	1.00	16
25	150	7.44	17.0	1.00	12

Der Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigt, welche drastische Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bereits aus einer geringen Änderung der Azetidinkonzentration resultiert. Im Vergleich zu einem Verhältnis von Stammlösung zu Azetidin von 17:13 steigt bei einem Verhältnis von 15:15 die Reaktionsgeschwindigkeit um mehr als das Dreifache. Dies lässt sich leicht anhand der Spektren der entsprechenden Messreihen nachvollziehen, welche in Abb. 154 dargestellt sind (für die Messreihe 25 °C, 130 μL Azetidin siehe Abb. 149):



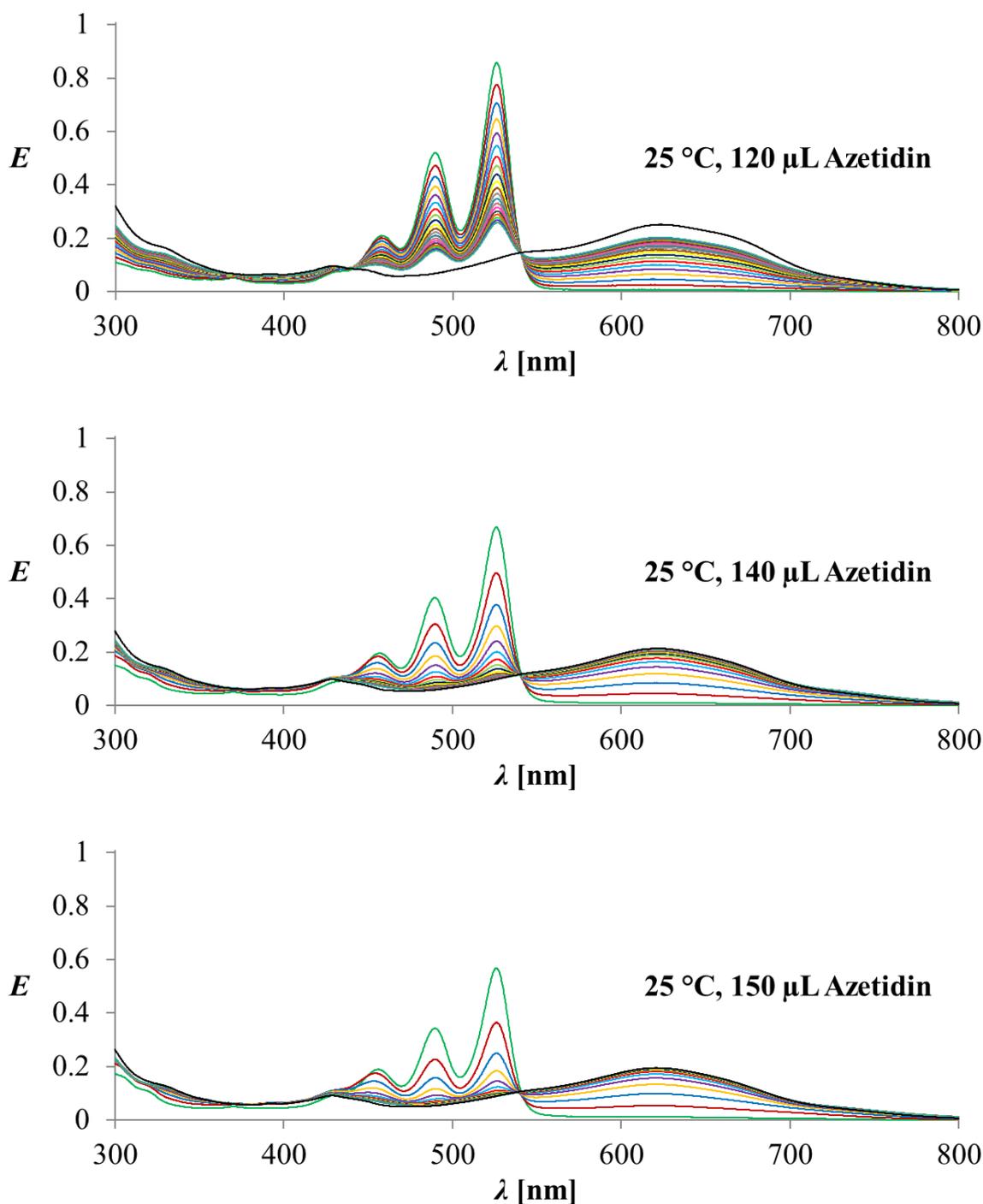


Abb. 154: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Perylenbisimid **3** bei unterschiedlichen Konzentrationen von Azetidin und einer Temperatur von 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min.

Auch bei diesen Messreihen sind die beiden isobestischen Punkte bei 541 und 443 nm gut zu erkennen, wobei der kurzwellige hier ebenfalls bei den Messreihen, welche aufgrund höherer Azetidinkonzentration eine schnellere Umsetzung des Edukts **3** zeigen, nicht ganz so prägnant ist wie bei den Messreihen mit niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsordnung

der Umsetzung lässt sich nun wie beschrieben durch die in Abb. 155 gezeigte Auftragung von $\ln k$ gegen $\ln c_{\text{azetidin}}$ bestimmen:

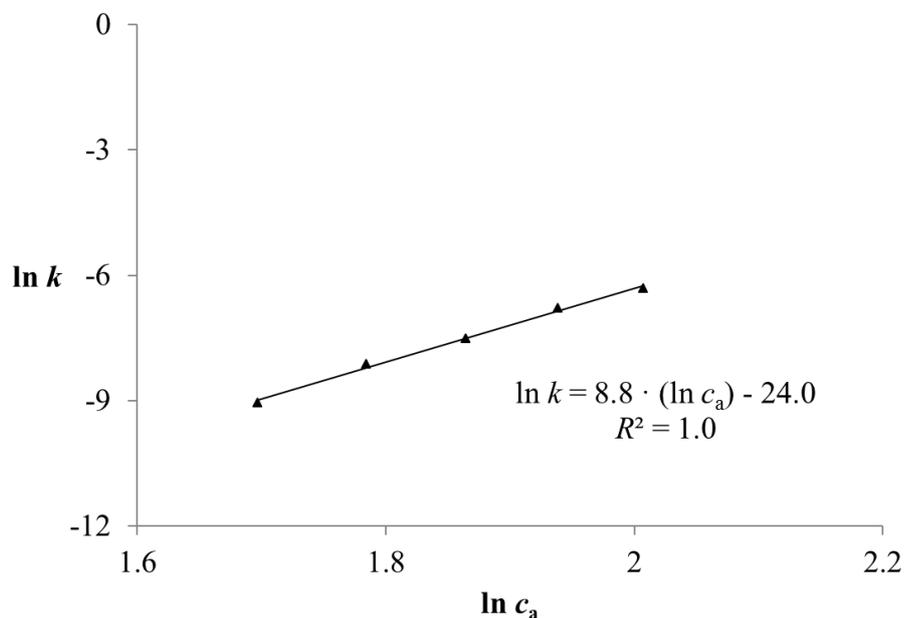


Abb. 155: Bestimmung der Reaktionsordnung der Umsetzung von **3** mit Azetidin.

Die doppelt logarithmische Auftragung verdeutlicht die außerordentlich starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Konzentration an Azetidin. Der ermittelte Wert von mehr als 8 reicht weit über die zweite Ordnung hinaus und kann als Hinweis darauf gewertet werden, warum Reaktionen dieser Art bislang übersehen wurden, da eine rasche Umsetzung lediglich in sehr konzentrierten Lösungen stattfindet.

Im Folgenden sollten nun auf analoge Weise weitere *peri*-Arylene mit Azetidin umgesetzt, ihre Geschwindigkeitskonstanten k bestimmt und in Verhältnis zueinander gesetzt werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde für alle weiteren Versuche eine Temperatur von 25 °C beibehalten und nach Möglichkeit eine Menge von 130 μL Azetidin eingesetzt. Manche Umsetzungen liefen unter diesen Bedingungen so langsam ab, dass auch über längere Zeit kaum ein Fortschritt der Reaktion zu beobachten war; in diesem Fall wurde die Messreihe in reinem Azetidin wiederholt. Zunächst sollte das Perylenbisimid **136** mit Azetidin umgesetzt werden, das mit *S13*-Perylenbisimid **3** verwandt ist, jedoch anstelle der aliphatischen zwei

ausgedehnte aromatische Substituenten zur Löslichkeitssteigerung trägt. Abb. 156 zeigt die Struktur dieser Verbindung zusammen mit den UV/Vis-Spektren der durchgeführten Messreihe:

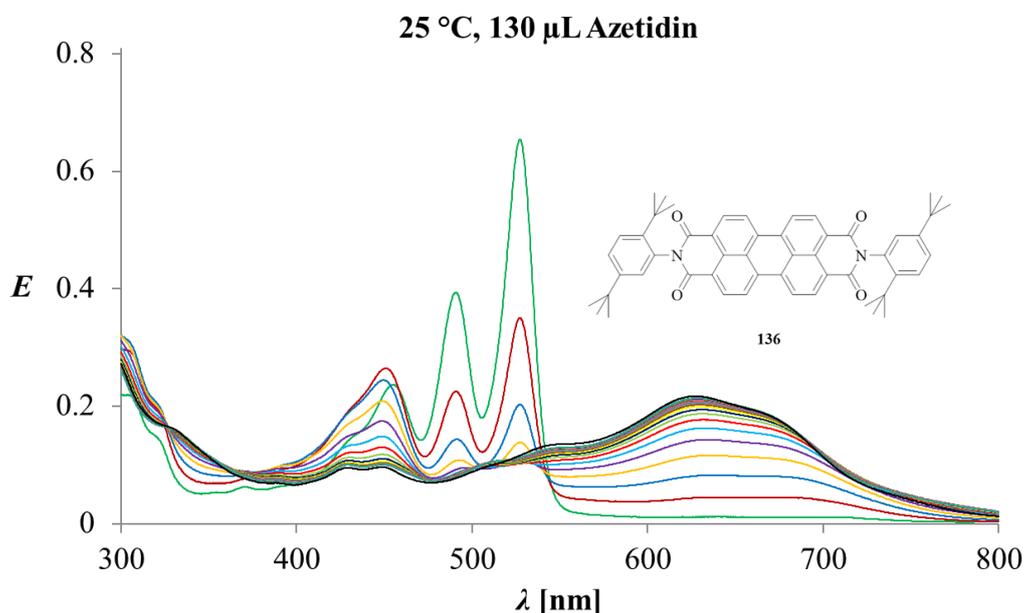


Abb. 156: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von R10-Perylenbisimid **136** in einem Gemisch von CHCl_3 /Azetidin = 17:13 bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min.

Wie sich leicht erkennen lässt, läuft die Umsetzung noch einmal wesentlich schneller ab als die Reaktion von **3** bei derselben Konzentration an Azetidin im Reaktionsmedium; die Banden des Edukts sind bereits nach 20 min vollständig verschwunden. Dementsprechend ergab die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k anhand der Abnahme der intensitätsstärksten Bande bei 527 nm einen Wert von $3.53 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, dieser ist damit mehr als sechsmal so groß wie bei der analogen Umsetzung von **3**. Es wurde vermutet, dass dies mit der geringeren Elektronendichte des aromatischen Kerns aufgrund des Elektronenzugs der Phenylreste zusammenhängt. Probeweise wurde auch eine Messreihe in reinem Azetidin durchgeführt um zu überprüfen, ob auf diese Weise eine weitere Beschleunigung der Reaktion zu erreichen ist, die Löslichkeit von **136** erwies sich unter diesen Bedingungen allerdings als äußerst schlecht. Die Banden dieser Messreihe fielen zudem relativ breit aus, was auf eine Aggregation der Farbstoffmoleküle hindeutete. Für eine rasche Umsetzung sollte **136** daher immer durch Zugabe einer gewissen Menge an Lösungsmittel solvatisiert werden.

Weitere Messreihen wurden mit dem Perylenimid **55** aufgenommen, welches im Vergleich zu **3** eine höhere Elektronendichte des Perylenkerns aufweist. Die Umsetzung verlief erwartungsgemäß langsamer, jedoch bei einem Verhältnis von $\text{CHCl}_3/\text{Azetidin} = 17:13$ überraschenderweise so langsam, dass eine Aufnahme signifikant unterschiedlicher Messpunkte in einem vertretbaren Zeitrahmen nicht gelang. Die Messreihe wurde daher in reinem Azetidin wiederholt, zudem wurde das Intervall der Messungen von 5 min auf 2 Stunden angehoben; hierbei konnte eine, wenn auch langsame Reaktion beobachtet werden, wie Abb. 157 zeigt:

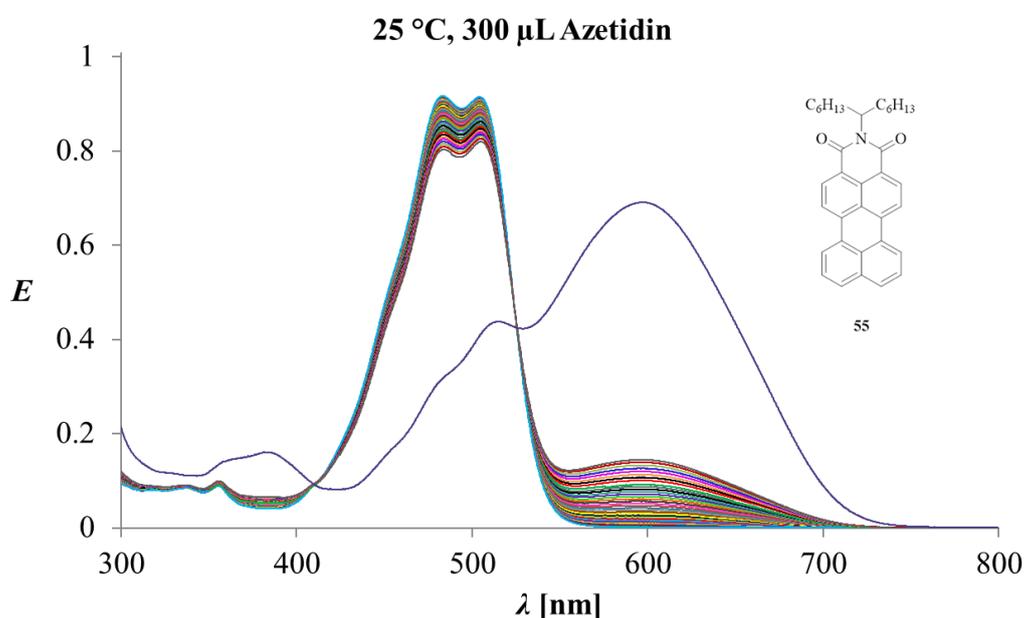


Abb. 157: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-MIM **55** in reinem Azetidin bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 2 h. Die letzte Messung wurde nach einer Reaktionszeit von 9 Tagen durchgeführt.

Die Reaktion war entsprechend den Ergebnissen der Messreihe erst nach neun Tagen vollständig abgeschlossen, für die zugehörige Geschwindigkeitskonstante wurde anhand der Abnahme der intensivsten Bande bei 483 nm ein Wert von $9.35 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die Umsetzung des Farbstoffs **55** in Azetidin läuft damit um Größenordnungen langsamer ab als die der bislang diskutierten Verbindungen.

Weitere Umsetzungen in Azetidin, welche UV/Vis-spektrometrisch verfolgt wurden betreffen das Naphthalinbisimid **137** sowie das Naphthalinimid **138**. Entsprechend ihres Aufbaus stehen sie mit nur einer Naphthalineinheit beispielhaft für die kleinsten Vertreter der *peri*-Arylene. Die Reaktion von **137** in reinem Pyrrolidin verläuft nach *S. Christian* langsamer als die Reaktion von **3**, es wurde daher erwartet, dass dies auch hier der Fall ist.^[28] Abb. 158 zeigt, dass dies zutrifft:

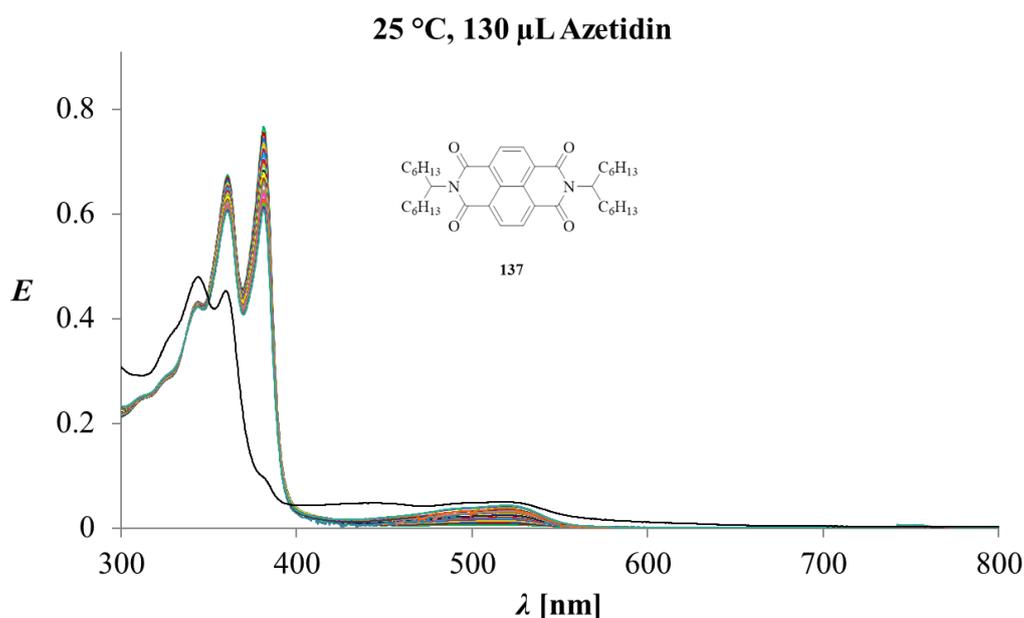


Abb. 158: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von *S13*-Naphthalinbisimid **137** in einem Gemisch von $\text{CHCl}_3/\text{Azetidin} = 17:13$ bei 25 °C , aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min . Die letzte Messung wurde nach einer Reaktionszeit von 38.5 h aufgenommen.

Aus der Abnahme der Bande bei 381 nm wurde eine Geschwindigkeitskonstante k von $6.01 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ für die Umsetzung von **137** in Azetidin ermittelt, diese fällt damit signifikant kleiner aus als die des entsprechenden nächstgrößeren homologen *peri*-Arylens **3**. Dieser Trend zeigt sich auch anhand der Messreihe des Naphthalinimids **138**. Lief die Reaktion des Perylenimids **55** sogar in reinem Azetidin bereits nur sehr langsam ab, so gelang die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung von **138** in reinem Azetidin nicht, da selbst bei einer Erhöhung des Messintervalls auf zwei Stunden pro Messung kaum ein Reaktionsfortschritt zu erkennen war. Tatsächlich nahm die Intensität der beobachteten Bande bei 335 nm sogar teilweise geringfügig zu, was darauf zurückgeführt wird, dass trotz

möglichst guter Versiegelung der Küvette ein Teil des vergleichsweise flüchtigen Azetidins während der Aufnahme der Spektren verdampfte. Die Spektren der Messreihe sind in Abb. 159 dargestellt:

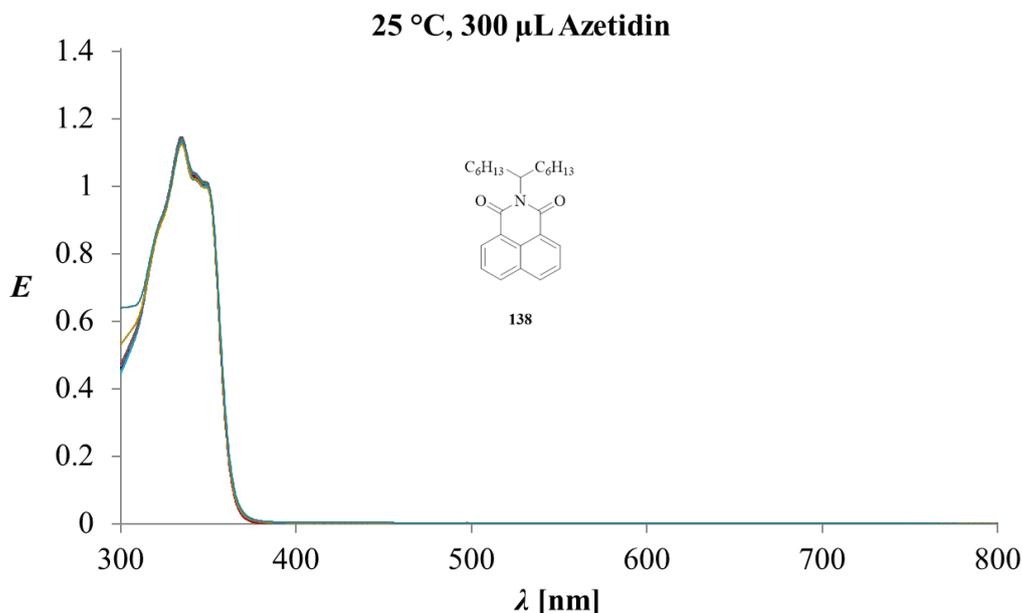


Abb. 159: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von *S*13-Naphthalinimid **138** in reinem Azetidin bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 2 h. Die letzten beiden Messungen wurden nach einer Reaktionszeit von 11 bzw. 19 d aufgenommen.

Weitere reaktionskinetische Untersuchungen wurden hinsichtlich der Umsetzung von *S*13-Benzoperylen-trisimid **43** sowie von *S*13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimid **100** durchgeführt, deren Reaktion mit Pyrrolidin (**100**) bzw. Pyrrolidin und Azetidin (**43**) bereits qualitativ in Kapitel 2.6.2 diskutiert wurde. Die Reaktion von **43** in einem Gemisch von CHCl_3 /Azetidin = 17:13 erwies sich dabei überraschenderweise als überaus langsam, erst nach über 4 Tagen war die beobachtete Bande bei 468 nm vollständig verschwunden. Die Messreihe wurde daher in reinem Azetidin wiederholt, in diesem Fall lief die Reaktion vergleichsweise rasch ab. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k ergab einen Wert von $1,47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, im direkten Vergleich erwies sich die Reaktion des elektronenärmeren Trisimids **43** in reinem Azetidin also als langsamer als die des Perylenbisimids **3** in einer 1:1 Mischung aus Chloroform und Azetidin. Gründe hierfür könnten die anspruchsvollere Sterik sowie die geringere Anzahl an Angriffspunkten des

Benzoperylentrisimid **43** sein, welches für die Erstsitution am aromatischen Kern lediglich zwei Möglichkeiten zur Verfügung stellt, im Gegensatz zu den vier Position, an denen das Perylenbisimid **3** substituiert werden kann. Abb. 160 zeigt die UV/Vis-Spektren der Messreihe:

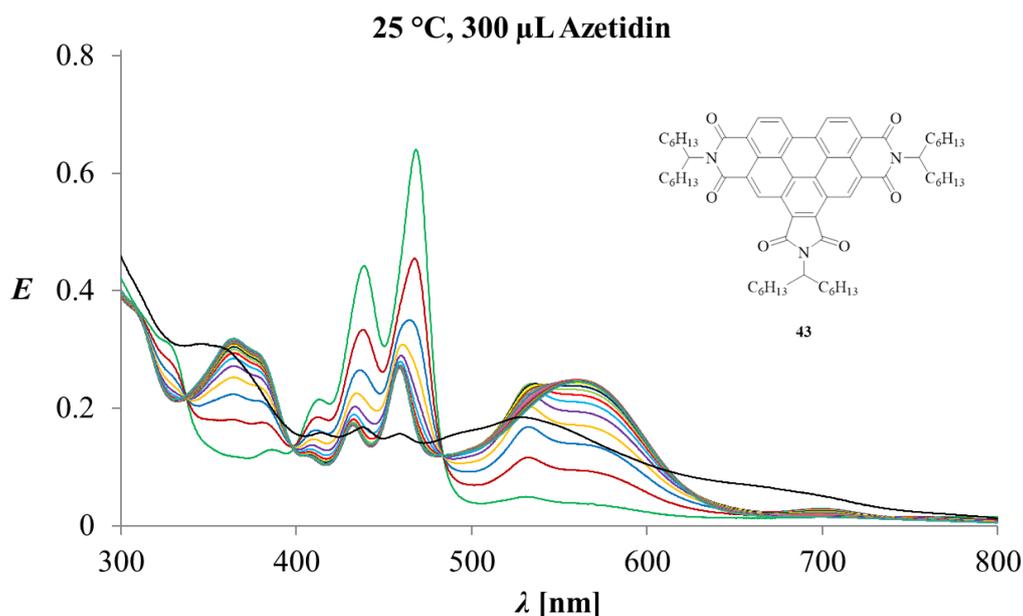


Abb. 160: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Benzoperylentrisimid **43** in reinem Azetidin bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min. Die letzten beiden Messungen wurden nach einer Reaktionszeit von 14,5 h bzw. 6 d aufgenommen.

Die reaktionskinetische Untersuchung in Bezug auf die Umsetzung des Trisimids **100** mit Azetidin ist nicht direkt mit den anderen Messreihen vergleichbar, da hierbei keine Substitution am aromatischen Kern stattfindet, sondern eine Öffnung des Imid-Fünfrings, wie in Kapitel 2.6.1 gezeigt werden konnte. Die Reaktion läuft bereits in einem Gemisch aus $\text{CHCl}_3/\text{Azetidin} = 17:13$ außerordentlich rasch und einheitlich ab, wie sich anhand der isobestischen Punkte bei 365, 387, 483 und 588 nm nachvollziehen lässt. Da der Farbstoff relativ breit über die gesamte kurzwellige Hälfte des Spektrum absorbiert und keine Bande besonders dominiert, wurde zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k die Abnahme der Extinktion bei 430 nm beobachtet, hierbei wurde ein Wert von $1,82 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Die dazugehörigen UV/Vis-Spektren der Messreihe sind in Abb. 161 dargestellt:

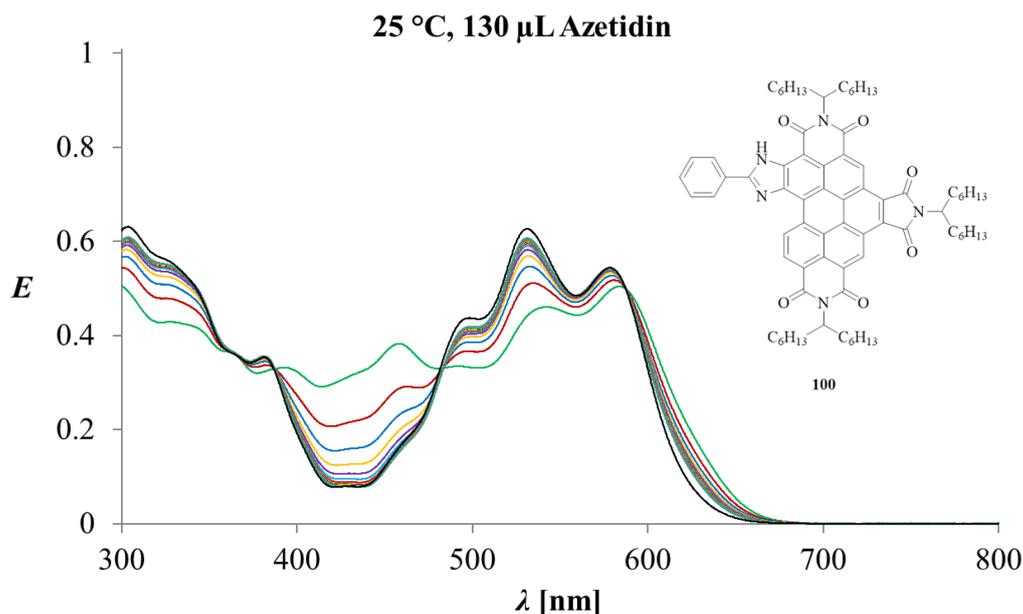


Abb. 161: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Violettes-OBISIM-Benzopyrroltrisimid **100** in einem Gemisch von CHCl_3 /Azetidin = 17:13 bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min.

Die Ergebnisse für die unterschiedlichen *peri*-Arylene sollen nun im Folgenden zur besseren Vergleichbarkeit noch einmal zusammengefasst und graphisch dargestellt werden:

Tab. 6: Übersicht über die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k verschiedener *peri*-Arylene sowie weiterer, in diesem Zusammenhang relevanter Parameter.

Verbindung	T [°C]	V (Azetidin) [μL]	c_a (Azetidin) [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]	$10^4 \cdot k$ [s^{-1}]	R^2	Messpunkte [n]
3	25	130	6.45	5.48	1.00	20
136	25	130	6.45	35.3	0.99	4
137	25	130	6.45	0.60	0.99	20
100	25	130	6.45	18.2	1.00	8
55	25	300	14.9	0.009	0.97	32
43	25	300	14.9	14.7	1.00	5

Ein graphischer Vergleich der Reaktionskinetiken (Abb. 162) erfolgt lediglich für die Farbstoffe **3**, **136** und **137**, da die übrigen sich von diesen hinsichtlich der verwendeten Azetidinkonzentration, des Messintervalls oder des Reaktionsmechanismus unterscheiden und ein direkter Vergleich daher nicht sinnvoll erscheint:

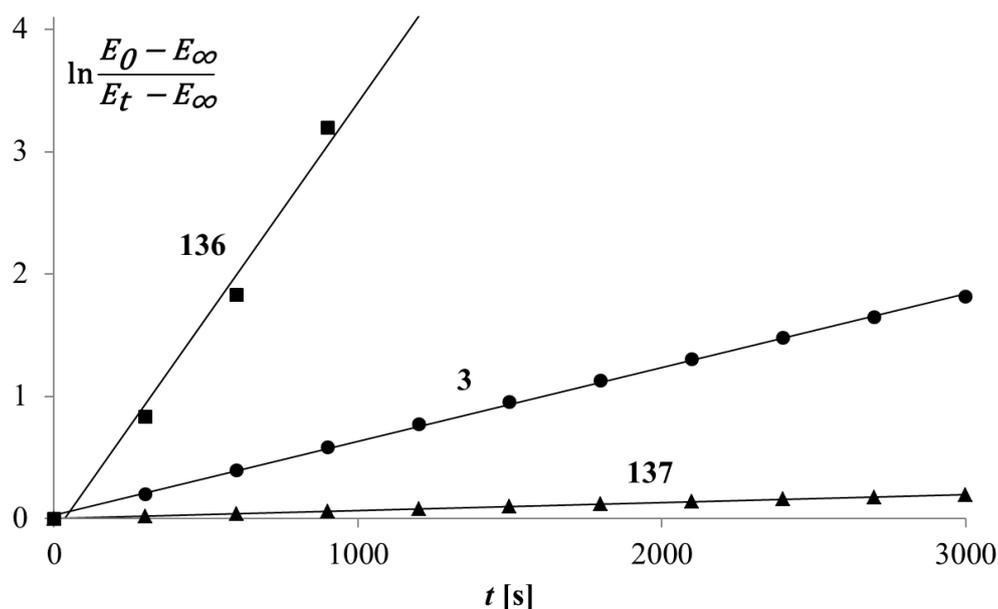


Abb. 162: Reaktionskinetiken erster Ordnung der *peri*-Arylene **3**, **136** sowie **137** hinsichtlich der Abnahme der Extinktion bei 526 bzw. 527 bzw. 381 nm bei einer Temperatur von 25 °C und einem Messintervall von 5 min in einem Gemisch von $\text{CHCl}_3/\text{Azetidin} = 17:13$.

Die Auftragung erfolgt hierbei nach der bereits im Zusammenhang mit Abb. 150 beschriebenen Art und Weise. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die hier neu gefundene Substitutionsreaktion von Azetidin an dem Perylenbisimid **3** auch auf weitere *peri*-Arylene übertragen lässt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k der jeweiligen Umsetzungen schwanken dabei teilweise stark und hängen mutmaßlich sowohl mit den elektronischen wie auch den sterischen Eigenschaften der eingesetzten Edukte zusammen. Im direkten Vergleich mit den von *S. Christian* ermittelten Daten in Bezug auf die Umsetzung von **3** mit Pyrrolidin deutet angesichts des gleichen Substitutionsmusters der erhaltenen Produkte, der ähnlichen errechneten, negativen Aktivierungsenergie sowie der großen Ähnlichkeit zwischen Pyrrolidin und Azetidin alles darauf hin, dass hier der gleiche Reaktionsmechanismus vorliegen muss. Der Vergleich der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten, vor allem

angesichts der äußerst starken Abhängigkeit dieser von der Konzentration an eingesetztem Azetidin, wie in Abb. 155 gezeigt werden konnte, zeigt jedoch, dass die bei der Umsetzung mit Azetidin erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten um ein Vielfaches größer sind als diejenigen der Umsetzung mit Pyrrolidin. Dies ist vor allem für die Synthese entsprechend zweifach aminosubstituierter Derivate interessant, welche auf diese Weise erstmals unproblematisch und schnell darstellbar sind. Pyrrolidin und Azetidin sind sich hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich, der Grund für die um Größenordnungen unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten ist daher sehr wahrscheinlich bei ihren unterschiedlichen sterischen Eigenschaften zu finden. Da der Mechanismus der Reaktion aber bislang nicht geklärt ist, konnte dies nicht eindeutig bestätigt werden. Eine quantenchemische Rechnung (DFT, B3LYP) ergab jedoch ein Energieminimum für die in Abb. 163 gezeigte Struktur:

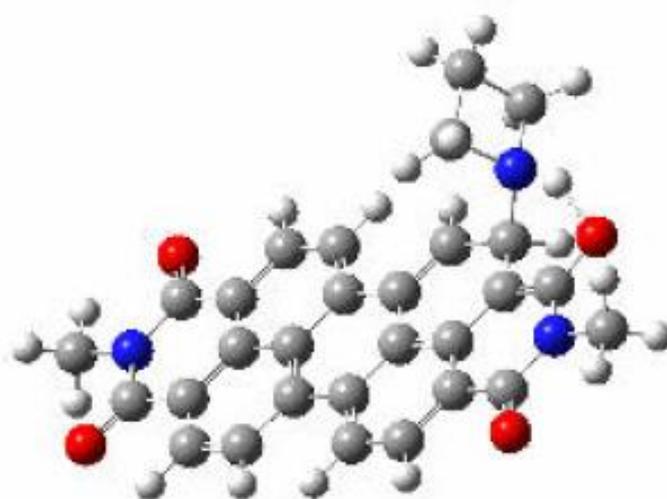


Abb. 163: Berechnete Struktur (DFT, B3LYP) eines Addukts von Azetidin mit *N,N'*-Dimethylperylen-3,4,9,10-bisdicarboximid.

Diese stellt einen σ -Komplex infolge des nucleophilen Angriffs eines Azetidinmoleküls an den aromatischen Kern dar, wobei die entstehende negative Ladung durch die benachbarte Carbonylgruppe stabilisiert wird und das Wasserstoffatom des Azetidins daher auf den Carbonylsauerstoff übergeht. Eine weitere Stabilisierung findet durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem benachbarten aromatischen Proton und dem

Stickstoffatom statt. Diese Anordnung ist energetisch nahezu gleichwertig mit den Ausgangsmaterialien, jedoch sehr empfindlich gegenüber Einflüssen, welche die Geometrie dieser Anordnung beeinträchtigen. Diese ähnelt daher eher weniger der üblichen Betrachtungsweise von aktivierten Komplexen und reaktiven Intermediaten, sondern vielmehr hochgeordneten Komplexen wie sie beispielsweise in Enzymen vorkommen. Für den Fall, dass die Reaktion tatsächlich über einen solchen hochgeordneten Komplex verläuft, könnte die Verlangsamung der Reaktion mit steigender Temperatur darauf zurückgeführt werden, dass bereits leichte thermische Einflüsse ausreichen, um diese Anordnung zu stören. Die Reaktion könnte daher über den in Abb. 164 dargestellten Mechanismus, hier exemplarisch am Beispiel von Azetidin dargestellt, ablaufen, bei dem zunächst das Amin am aromatischen Kern des Perylenbisimids angreift, gefolgt von einer Amin-vermittelten Reprotonierung, welche zunächst zum dihydroaromatischen Intermediat führt, das schließlich unter Oxidation das finale Produkt ergibt:

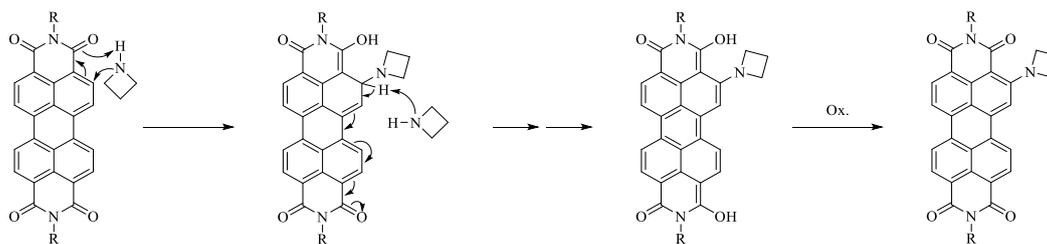


Abb. 164: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Kernsubstitution von Perylenbisimiden durch nucleophilen Angriff von Azetidin bzw. Pyrrolidin, gefolgt von einem Protonenaustausch mit anschließender oxidativer Rearomatisierung.

Es ist erwähnenswert, dass eine Umsetzung von reinen Aromaten wie Azulen in Azetidin auch nach längerer Zeit nicht beobachtet werden konnte. Eine Anordnung einer Carbonylgruppe neben einem Aromaten, wie sie bei den hier diskutierten *peri*-Arylenen vorliegt, scheint daher notwendig oder zumindest äußerst vorteilhaft für die Reaktion zu sein. Für den Fall, dass der in Abb. 164 vorgeschlagene Mechanismus zutrifft, könnte die für die Umsetzung mit Azetidin ermittelte hohe Reaktionsordnung mit der mehrfachen Funktionalität des Azetidinmoleküls erklärt werden. Weiterhin könnte die signifikant höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf den geringeren sterischen Anspruch des Azetidin-Vierlings gegenüber dem Pyrrolidin-Fünfring und der damit verbundenen besseren Zugänglichkeit des Stickstoffatoms zurückgeführt werden. *S. Christian* gelang die entsprechende

Kernsubstitution außer mit Pyrrolidin auch noch mit den sterisch anspruchsvolleren Aminen *n*-Propylamin und *n*-Butylamin sowie Ethylendiamin und Tetramethyldiamin, welche allerdings eine geringere Reaktivität zeigten als Pyrrolidin.^[28] Das nächstgrößere Homologe Piperidin zeigte so gut wie gar keine Reaktion. Dies lässt tatsächlich auf eine hohe Bedeutung der sterischen Eigenschaften schließen. Weiterhin fand sie, dass die Zugabe von bereits geringen Mengen an Wasser die Umsetzung signifikant beschleunigen kann. Die Beeinflussung des *pH*-Werts durch Zugabe von 2 M HCl führte zu einer Verlangsamung der Reaktion, die Zugabe von 2 M NaOH zu einer Beschleunigung, wobei in diesem Fall auch Nebenreaktionen beobachtet werden konnten. All dies deutet zusammen mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnissen stark darauf hin, dass die hier diskutierte, in der praktischen Durchführung simple Substitutionsreaktion zweier Moleküle tatsächlich über einen solchen hochgeordneten Übergangszustand verläuft, der äußerst empfindlich gegenüber chemischen oder thermischen Einflüssen reagiert.

III. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Bausteine für multichromophore Farbstoffsysteme entwickelt. Hierfür wurde ein neues, effizientes Verfahren für die Darstellung von Azulen in Anlehnung an die Synthese von *Ziegler* und *Hafner* aufgebaut, das durch Verwendung von Pyrrolidin als Hilfsbase anstelle des in der Literatur beschriebenen, gasförmigen und dadurch schwieriger zu handhabenden Dimethylamins unter Erzielung vergleichbarer Ausbeuten einfach in der Ausführung ist und keine Probleme bei der Skalierung mit der Ansatzgröße zeigt, im Gegensatz zu der beschriebenen Methode. Unter Ausnutzung der Wasserdampflichkeit von Azulen (**1**) und Verwendung einer speziellen Apparatur gelang es, die Aufarbeitung stark zu vereinfachen und zu beschleunigen, sodass auch die Darstellung größerer Mengen an Azulen in kürzerer Zeit möglich ist. Die hohe Löslichkeit von Azulen in verschiedensten Medien wurde anhand der Ermittlung der Sättigungskonzentration in unterschiedlichen perfluorierten Medien mittels UV/Vis-Spektroskopie demonstriert. Die Herstellung nanomicellarer, untoxischer wässriger Lösungen, deren Partikeldurchmesser mittels DLS bestimmt wurde, im Rahmen dieser Arbeit eröffnet neue Möglichkeiten zur Applikation von Azulen als Wirkstoff beispielsweise im kosmetischen Bereich. In diesem Zusammenhang gelang auch die Entwicklung einer neuen Methode zur Synthese des bislang schwierig darzustellenden Heterocyclus Azetidin (**18**) aus leicht zugänglichen Edukten in lediglich vier Stufen. Zudem gelang es, von dem dabei entstehenden Intermediat 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (**27**) eine Kristallstruktur aufzustellen.

Im Rahmen der Synthese Perylen-basierter Vorstufen gelang es erstmals, die Perylenfarbstoffe *S13-Perylenbisimid 3* und *S13-OBISIM-MIMA-a 35a* in großen Kristallen zu isolieren und die Kristallstruktur zu bestimmen. Die Kristallstruktur von **35a** ist ein Beleg für dessen Benzimidazolstruktur und stützt damit eindeutig die aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur des lateralen Substituenten. Dessen Position in den Regioisomeren **35a** und **35b** konnte über die Kristallstruktur erstmals korrekt zugeordnet werden.

Die *Diels-Alder-Clar*-Reaktion an Perylenbisimiden zur Darstellung entsprechender Benzoperylenfarbstoffe konnte durch Anpassung der Reaktionsbedingungen, insbesondere durch kontinuierliche Zugabe von *p*-Chloranil, so weit verbessert werden, dass diese Synthesebausteine nicht mehr in einer Ausbeute von 40-60%, sondern in über 90% zugänglich werden. Durch weitere Derivatisierung der Produkte konnte belegt werden, dass unter diesen Bedingungen im Gegensatz zur Literatur nicht nur die einfach anellierten

Benzoperylenfarbstoffe, sondern auch die entsprechenden, doppelt anellierten Coronenverbindungen entstehen. Die Anwendung der *Diels-Alder-Clar*-Reaktion unter diesen optimierten Bedingungen auf weitere Perylenverbindungen führte bei literaturbekannten Systemen zu signifikant höheren Ausbeuten bei teilweise kürzeren Reaktionszeiten gegenüber den Angaben in der Literatur. Weiterhin ermöglicht wurde durch das neue Verfahren die Darstellung bislang nicht oder nur schwer zugänglicher Farbstoffe, darunter zahlreicher Coronenderivate, wie des Trisimids **59** und des Tetraimids **44**, und neuer Chromophore, wie der *OBISIM*-Derivate **48** und **49**. Ebenso konnten auf diese Weise neue, mehrfach funktionalisierte Vorstufen für multichromophore Systeme synthetisiert werden.

Durch Verknüpfung der zuvor synthetisierten Vorstufen und Chromophore gelang die Darstellung neuer bichromophorer Farbstoffe wie des Coronen-Perylen-Bichromophors **62** oder des bichromophoren Systems **97** als potentielle neue Breitbandfluoreszenzfarbstoffe. Ein weiteres Konzept zur Darstellung neuer Breitbandfluoreszenzfarbstoffe durch Verknüpfung strukturell verwandter Benzoperylenfarbstoffe mit unterschiedlicher Kernsubstitution konnte anhand des Bichromophors **99** demonstriert werden. Mit der Synthese von **96** gelang erstmals die Darstellung eines linear verknüpften Perylen-Benzoperylen-Bichromophors mit parallel orientierten Übergangsdipolmomenten. Anhand dieser Verbindung konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass die Kondensationsreaktion mit primären Aminen an der lateralen Fünfring-Anhydridfunktion gegenüber der Sechsring-Anhydridfunktion stark bevorzugt ist.

Ein weiteres Ziel war die Darstellung neuer Perylen-basierter Trichromophore mit mehreren unterschiedlichen Chromophoren. Hierfür konnten mehrere unterschiedliche bichromophore Systeme mit zusätzlichen funktionellen Gruppen als Vorläuferverbindungen synthetisiert werden. Die Verknüpfung dieser mit komplementär funktionalisierten Farbstoffmolekülen im finalen Syntheseschritt erwies sich als äußerst schwierig, dennoch gelang über Kondensationsreaktion die Darstellung des neuen gewinkelten Trichromophors **87** sowie über *Suzuki*-Kupplung die Synthese des neuen gewinkelten Trichromophors **76** und damit erstmals die Darstellung eines trichromophoren Systems mit drei Perylen-basierten, unterschiedlich absorbierenden chromophoren Untereinheiten. Die optischen Eigenschaften aller neu synthetisierten bi- und trichromophoren Systeme wurden studiert und insbesondere auf ihr FRET-Verhalten untersucht.

Weiterhin wurden neue *H*-Aggregat-analoge Strukturen als molekulare Metamaterialbausteine synthetisiert. Während bisher vornehmlich die Länge des verbrückenden Spacerfragments variiert wurde, wurden hier mittels der optimierten *Diels-Alder-Clar*-Reaktion (s.o.) die

endständigen Benzoperylencarbonsäureimide modifiziert und zu den entsprechenden Strukturen zusammengesetzt. Auf diese Weise gelang die Darstellung der Verbindungen **103** und **104**, welche analog zu den von *A. Hofer* und *K. Ritter* synthetisierten Strukturen eine Überhöhung ihrer hypsochromen Bande im Absorptionsspektrum aufweisen. Eine Verifizierung dieses Phänomens im Spektrum solcher *H*-Aggregat-analoger Strukturen gelang durch die Darstellung des Multichromophors **105** unter Verwendung eines strukturell verwandten Coronenderivats als Edukt, welcher als *J*-Aggregat-analoge Verbindung diesen Effekt nicht zeigt.

Die Umsetzung funktionalisierter Azulenderivate mit Perylen-basierten Vorstufen führte zur Darstellung neuer Azulen-Perylen-Multichromophore mit unterschiedlichen Absorptionsbereichen. Diese Multichromophore erwiesen sich als außerordentlich lichtempfindlich, was ihre Aufreinigung erheblich erschwerte. Es gelang aber die Isolierung der Trichromophore **115**, **116** und **117** in guter bis ausreichender Reinheit. Alle drei Farbstoffe wiesen eine äußerst niedrige Fluoreszenzquantenausbeute auf, auch bei direkter Anregung der Perylen-basierten chromophoren Untereinheiten. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Prozesse, die bei Azulen und seinen monochromophoren Derivaten für deren geringe Fluoreszenzquantenausbeute verantwortlich sind auch in diesen trichromophoren Systemen die Fluoreszenz effektiv quenchen.

Eine Verknüpfung modifizierter DPP- und Purpurderivate mit borylierten, Perylen-basierten Vorstufen über *Suzuki*-Kupplung gelang nicht, die Umsetzung mit der im Vergleich elektronenreicheren und sterisch weniger anspruchsvollen borylierten Azulenverbindung **106a** führte hingegen zu den neuen Trichromophoren **126** und **128**, welche sich wie auch die zuvor genannten Azulen-Perylen-Multichromophore als äußerst photosensitiv erwiesen und keine (**126**) oder nur eine äußerst geringe (**128**) Fluoreszenzquantenausbeute aufwiesen.

Die Reaktion des Benzoperylentrisimids **43** mit Pyrrolidin führte zur Darstellung der neuen mono- und diaminosubstituierten Chromophore **129**, **130a** und **130b**. Interessant ist hierbei, dass die Erstsitution am aromatischen Kern stattfand, während die Reaktion mit einem zweiten Äquivalent Pyrrolidin eine Öffnung des Fünfringimids induzierte, wie durch ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Methoden belegt werden konnte. Das strukturell verwandte *OBISIM*-Benzoperylentrisimid **100** reagierte nur mit einem Äquivalent Pyrrolidin, und zwar ebenfalls unter Öffnung des Fünfringimids. Die Umsetzung von **43** mit Azetidin (**18**) ergab die neuen Farbstoffe **132**, **133a** und **133b**, welche im Vergleich zu den analogen Pyrrolidin-substituierten Verbindungen identische Substitutionsmuster und daher auch sehr ähnliche optische Eigenschaften aufweisen. Ebenfalls mit Azetidin umgesetzt wurde

S13-Perylenbisimid 3, wodurch die mono- und disubstituierten Verbindungen **134** und **135** erhalten werden konnten. Die Reaktion verlief dabei überraschenderweise wesentlich schneller als bei der Darstellung der analogen, literaturbekannten Pyrrolidin-substituierten Verbindungen. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie wurden daher reaktionskinetische Untersuchungen dieser Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k ermittelt und mit Hilfe der *Arrhenius*-Gleichung und der *Eyring*-Theorie die Aktivierungsenergie sowie die Aktivierungsenthalpie und die Entropie bestimmt. Weiterhin wurde die Reaktionsordnung durch Einsatz unterschiedlich konzentrierter Lösungen ermittelt. Für weitere *peri*-Arylenverbindungen konnten ebenfalls auf diese Weise Geschwindigkeitskonstanten ermittelt und miteinander verglichen werden. Durch Vergleich mit den von *S. Christian* erarbeiteten Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass bei der Kernsubstitution sowohl durch Pyrrolidin als auch Azetidin sehr wahrscheinlich der gleiche, bislang nicht bekannte Reaktionsmechanismus vorliegt. Auf Basis einer quantenmechanischen Rechnung wurde ein entsprechender Mechanismus vorgeschlagen; es wird vermutet, dass die Substitution über einen hochgeordneten Übergangszustand verläuft und die signifikant höhere Reaktionsgeschwindigkeit von Azetidin auf dessen geringeren sterischen Anspruch gegenüber Pyrrolidin zurückgeführt werden kann.

IV. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Für Synthesen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss oder zur Trocknung hergestellter Substanzen wurde die Schlenktechnik verwendet. Hierfür stand neben einer aus Glas gefertigten Schlenkapparatur eine zweistufige Drehschieberpumpe *RZ-2* der Firma Vaccubrand zur Verfügung, mittels der ein Druck von bis zu $1 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt werden konnte. Die verwendeten Glasgeräte wurden vollständig mit einem Heißluftgebläse bei 650 °C ausgeheizt und anschließend mit Inertgas befüllt, diese Prozedur wurde insgesamt drei Mal wiederholt. Als Inertgase kamen Argon (Reinheitsgrad 4.8) oder Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0) zum Einsatz, welche zusätzlich mit Hilfe von Trockenröhren über Blaugel, Kaliumhydroxid und Molsieb 4 Å getrocknet wurden. Die Abtrennung und Rückgewinnung von Lösungsmitteln erfolgte über Rotationsverdampfer der Firmen Büchi oder Heidolph mit angeschlossener Membranpumpe und einem Arbeitsdruck von bis zu 1 mbar. Zur Einwaage der verwendeten Substanzen stand eine Analysenwaage der Firma Mettler Toledo mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mg zu Verfügung.

4.1.2 Aufreinigung

Synthetisierte Verbindungen wurden über folgende Methoden aufgereinigt:

Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Aufreinigung kamen Glassäulen unterschiedlicher Länge und Dicke zum Einsatz. Eine D2-Glasfritte vor dem Auslass der Säule diente zum Filtrieren des Eluats. Folgende Materialien wurden dabei als stationäre Phase verwendet:

- Kieselgel grob (Korngröße 60-200 μm), Merck
- Kieselgel fein (Korngröße 43-60 μm), Acros Organics
- Aluminiumoxid basisch Brockmann I (Korngröße 50-200 μm), Acros Organics

Soweit nicht anders angegeben erfolgte die Aufreinigung über grobes Kieselgel der Korngröße 60-200 μm . Für die Herstellung unterschiedlicher Aktivitätsstufen nach *Brockmann*^[55] wurde Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I mit der jeweiligen Menge Wasser in einen Rundkolben gegeben und mindestens 6 h unter Rühren vermischt. Die angegebenen Mischungsverhältnisse der eingesetzten Eluenten beziehen sich auf Volumenteile.

Dünnschichtchromatographie

Zur Auftrennung von Substanzgemischen mittels Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumfolien (*Kieselgel 60 F₂₅₄*) der Firma Merck und DC-Aluminiumfolien (*Alugramm*[®] *Alox N/UV₂₅₄*) der Firma Macherey & Nagel verwendet.

4.1.3 Analytik

Die dargestellten Verbindungen wurden mittels nachfolgend aufgeführter Methoden und Geräte charakterisiert:

Schmelzpunktbestimmung

Zur Schmelzpunktbestimmung synthetisierter Substanzen wurde ein *Büchi Meltingpoint B-540* verwendet, das bis zu einer Maximaltemperatur von 300 °C einsetzbar ist.

Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten *Varian Mercury 200* (200 MHz), *Varian Vnmrs 300* (300 MHz), *Varian Inovy 400* (400 MHz), *Varian Vnmrs 400* (400 MHz), *Bruker AVANCE III HD 400 MHz* (400 MHz), *Varian Vnmrs 600* (600 MHz) und *Bruker AVANCE III HD 800 MHz* mit Cryo-Kopf (800 MHz). Soweit nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm, bezogen auf den internen Standard TMS oder das Lösungsmittel, angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *MestReNova 8.1.2*. Die Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben, für die Angabe der Spinmultiplizität werden folgende Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Quintett (quin), Sextett (sex), Septett (sep), Multiplett (m).

Infrarotspektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen wurden auf einem *Perkin Elmer BX II FT-IR System* mit ATR-Einheit durchgeführt. Die Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *PE-Spectrum* der Firma Perkin Elmer. Angegeben wird die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Absorptionsbanden in der Einheit cm^{-1} , zusammen mit folgenden, aus dem Englischen übernommenen Abkürzungen für die Intensität und Beschaffenheit der Banden: vs (*very strong*, sehr stark), s (*strong*, stark), m (*medium*, mittel), w (*weak*, schwach), vw (*very weak*, sehr schwach), br (*broad*, breit).

UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie

Sämtliche Messungen wurden in *Hellma* Präzisionsküvetten aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 10 mm durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Uvasol[®] Lösungsmittel der Firma Merck verwendet.

UV/Vis-Spektren wurden an einem *Varian Cary 5000* aufgenommen. Messungen von 275-

850 nm, Integrationszeit 0.100 s, Datenintervall 0.200 nm, Abtastrate $120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Temperierung der Proben erfolgte über ein *Varian Cary PCB 150 water peltier system*. Zur Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde das Programm *Varian Cary WinUV 3.0* verwendet. Angegeben werden das Lösungsmittel, die Wellenlänge der Absorptionsmaxima und die Absorption.

Für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren wurde ein *Varian Cary Eclipse* verwendet. Detektor Hamamatsu R3896, Anregungsspalt 5.0 nm, Detektionsspalt 5.0 nm, Datenintervall 0.200 nm, Integrationszeit 0.100 s, Abtastrate $120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, Detektorspannung 590 mV. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute erfolgte nach der Betriebsanweisung zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten.^[125]

Massenspektrometrie

EI-Messungen (Elektronenstoß Ionisation) wurden an einem *Finnigan MAT 95* durchgeführt. Quelltemperatur $250 \text{ }^\circ\text{C}$, Elektronenenergie 70 eV. Direktverdampfungs-Proben (DEP/EI) wurden auf einem Platinfaden von $20\text{-}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von $120 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, Direktinsertions-Proben (DIP/EI) in einem Aluminiumtiegel von $20\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von $60 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ geheizt. Auflösung bei Niederauflösung etwa 1000, Auflösung bei Hochauflösung etwa 5000. *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 02* zum Abgleich der Spektren.

ESI-Messungen (Elektrospray Ionisation) erfolgten an einem *Thermo Finnigan LTQ FT* mit *Finnigan IonMax* Ionenquelle mit ESI-Kopf. Heizerkapillarentemperatur $250 \text{ }^\circ\text{C}$, Spraykapillarensparnung 4 kV, Stickstoff-Schießgasdruck 30 arb, Auflösung 100000 bei m/z 400.

FAB-Messungen (Fast atom bombardement) wurden an einem *Finnigan JMS-700* aufgenommen. Ionisation der Proben durch Beschuss mit 8 kV schnellen Xenon-Atomen unter Verwendung einer NBA- (2-Nitrobenzylalkohol) oder G-Matrix (Glycerin).

MALDI-Messungen (Matrix-assisted laser desorption/ionization) fanden an einem *Bruker Daltonics Autoflex II* statt. Als Matrix wurde eine Lösung von Anthracen in Chloroform auf einem Aluminiumtarget verwendet.

Elementaranalyse

Die Bestimmung der molekularen Zusammensetzung erfolgte durch Verbrennungsanalyse an einem *Elementar vario EL cube* und einem *Elementar vario MICRO cube* im Mikroanalytischen Labor der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Partikelgröße von Substanzen in wässrigen Lösungen wurde an einem *Malvern Nano ZS* mit einer Detektionsreichweite von 0.6-6000 nm bestimmt. Dieser wird mit einem 4 mW He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm betrieben, wobei die Detektion über eine Avalanche-Photodiode erfolgt.

4.1.4 Chemikalien und Lösungsmittel

Die für die Reaktionen verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden, soweit möglich, über die Zentrale Versorgung der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München bezogen. Feinchemikalien wurden von den Firmen Acros, BASF, Fluka, Merck, ABCR, VWR oder Sigma-Aldrich bezogen. Kommerziell erhältliche Ausgangsmaterialien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt, Lösungsmittel aus der Hausanlage wurden vor Verwendung destilliert. Die Absolutierung und Trocknung von Lösungsmitteln erfolgte nach bekannten Vorschriften.^[113] 1-Hexylheptylamin und 1-Nonyldecylamin wurden nach einer Standardvorschrift hergestellt und gereinigt.^[73]

Folgende Verbindungen wurden mir freundlicherweise von Mitarbeitern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt:

- 2,7-Bis(2,2-dihexyloctyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**20**)
- 10-(1-Hexylheptyl)-9*H*-benzo[6,7]perylene[1,12-*efg*]isoindol-9,11(10*H*)-dion (**51**)
- 2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**55**)

- 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**63**)
- 2,7-diaminobenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**101**)
- 6,6'-Dibromindigo (**121**)
- 2,9-Bis-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**136**)
- 2,7-Di(1-hexylheptyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**137**)
- 2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[*de*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**138**)

Für die Bereitstellung wässriger Lösungen von CAPB **21** (Cocoamidopropylbetain, 30%) und SLE3S **22** (Natriumdodecylpoly(oxyethylen)sulfat, $n = 3$, 28%) gebührt mein Dank Herrn Dr. Markus Speckbacher (Wella AG / Procter & Gamble). Herrn Dr. Oswald Krotz (Klüber Lubrication SE & Co. KG) danke ich vielmals für die Bereitstellung von Poly-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropylenoxid (vgl. Tab. 1).

4.2 Synthesen

4.2.1 Synthesen von Vorstufen

4.2.1.1 Azulen (1)



i.) Synthese von Azulen unter Verwendung von Pyrrolidin und Einsatz größerer Mengen an Edukt zur Untersuchung der Reaktion auf eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Ansatzgröße

Unter Stickstoff wird 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (163 g, 0.800 mol) mit trockenem Pyridin (960 mL) versetzt und 4 h bei 90°C mechanisch gerührt, wobei ein voluminöser gelb-brauner Niederschlag ausfällt. Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt, anschließend wird ein Gemisch aus Pyrrolidin (125 g, 1.76 mol) in Pyridin (240 mL) langsam hinzuge tropft, wobei sich der Ansatz intensiv rot färbt. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz 16 h bei RT gerührt. Frisch destilliertes Cyclopentadien (55.5 g, 0.840 mol) wird rasch hinzugegeben, direkt danach wird eine frisch zubereitete Lösung von Natrium (18.4 g, 0.800 mol) in trockenem MeOH (320 mL) langsam hinzuge tropft. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz weitere 16 h bei RT gerührt. Der bei dieser Reaktion verwendete Rückflusskühler wird durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und der Ansatz stufenweise auf 130 °C erhitzt. Es wird Destillat gesammelt, bis die Kopftemperatur 90 °C erreicht; falls der Ansatz dabei zu viskos wird kann dem Ansatz zusätzliches Pyridin hinzugefügt werden. Je nach Menge an bereits entstandenem Produkt im Destillat, erkennbar an einer Blaufärbung desselben, kann dieses zur Optimierung der Ausbeute ein weiteres Mal über eine Vigreuxkolonne destilliert und der im Destillationskolben verbliebene blaue Feststoff dem Ansatz hinzugefügt werden. Die Destillationsbrücke wird durch einen Rückflusskühler ersetzt, der Ansatz mit weiterem Pyridin (400 mL) versetzt und 14 d bei 130 °C refluxiert. Die Umsetzung wird mittels DC verfolgt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der Rückflusskühler durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und das Pyridin abdestilliert. Hier kann ebenfalls zur Optimierung der Ausbeute je nach Menge des übergegangenen Produkts

das Destillat ein weiteres Mal über eine Vigreuxkolonne destilliert und der im Destillationskolben verbliebene blaue Feststoff gesammelt werden. Der im Ansatzkolben verbliebene schwarze Feststoff wird mittels Soxhlet-Aufsatz mit Isohexan extrahiert. Der blaue Feststoff aus der Destillation und der Extrakt werden vereinigt, über eine D4-Glasfritte filtriert und mehrmals mit 2 M HCl, anschließend mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die schwarz-blaue Lösung wird durch Destillation über eine Vigreuxkolonne eingengt und anschließend säulenchromatographisch mit Isohexan über Aluminiumoxid basisch Aktivitätsstufe II aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei als erste, intensiv blaue Bande eluiert und über eine D4-Glasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt, anschließend wird das Produkt 30 min im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 41.9 g (327 mmol, 40.9 %), schwarz-blaue Blättchen.

Schmelzpunkt: 100°C (Lit^[36b]: 99-100 °C).

R_f (Aluminiumoxid, Isohexan): 0.67.

ii.) **Synthese von Azulen unter Verwendung von Pyrrolidin und Einsatz eines Phasenteilers zur Vereinfachung der Aufreinigung**

Unter Stickstoff wird 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (20.3 g, 100 mmol) mit trockenem Pyridin (120 mL) versetzt und 4 h bei 90°C mechanisch gerührt, wobei ein voluminöser gelb-brauner Niederschlag ausfällt. Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt, anschließend wird ein Gemisch aus Pyrrolidin (15.7 g, 220 mmol) in Pyridin (30 mL) langsam hinzuge tropft, wobei sich der Ansatz intensiv rot färbt. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz 16 h bei RT gerührt. Frisch destilliertes Cyclopentadien (6.94 g, 105 mmol) wird rasch hinzugegeben, direkt danach wird eine frisch zubereitete Lösung von Natrium (2.30 g, 100 mmol) in trockenem MeOH (40 mL) langsam hinzuge tropft. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz weitere 16 h bei RT gerührt. Der bei dieser Reaktion verwendete Rückflusskühler wird durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und der Ansatz stufenweise auf 130 °C

erhitzt. Es wird Destillat gesammelt, bis die Kopftemperatur 90 °C erreicht; falls der Ansatz dabei zu viskos wird kann dem Ansatz zusätzliches Pyridin hinzugefügt werden. Je nach Menge an bereits entstandenem Produkt im Destillat, erkennbar an einer Blaufärbung desselben, kann dieses zur Optimierung der Ausbeute ein weiteres Mal über eine Vigreuxkolonne destilliert und der im Destillationskolben verbliebene blaue Feststoff dem Ansatz hinzugefügt werden. Die Destillationsbrücke wird durch einen Rückflusskühler ersetzt, der Ansatz mit weiterem Pyridin (200 mL) versetzt und 6 d bei 130 °C refluxiert. Die Umsetzung wird mittels DC verfolgt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der Rückflusskühler durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und das Pyridin abdestilliert. Hier kann ebenfalls zur Optimierung der Ausbeute je nach Menge des übergegangenen Produkts das Destillat ein weiteres Mal über eine Vigreuxkolonne destilliert und der im Destillationskolben verbliebene blaue Feststoff gesammelt werden. Der Ansatzkolben wird mit vollentsalztem Wasser befüllt und die Destillationsbrücke durch einen Phasenteiler mit Rückflusskühler ersetzt. Auf der anderen Seite des Phasenteilers wird ein Sammelkolben, gefüllt mit Isohexan, angebracht, der Phasenteiler wird jeweils zur Hälfte mit vollentsalztem Wasser und Isohexan befüllt. Sowohl das Wasser im Ansatzkolben wie auch das Isohexan im Sammelkolben werden unter Rückfluss erhitzt, sodass das im Ansatzkolben befindliche wasserdampfvlüchtige Azulen ausgetrieben und über Extraktion im Phasenteiler in den Sammelkolben überführt wird. Es wird so lange extrahiert, bis das überlaufende Isohexan farblos erscheint. Die Isohexan-Phase wird mit dem zuvor gesammelten Feststoff vereinigt, anschließend mehrmals mit 2 M HCl und dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die schwarz-blaue Lösung wird durch Destillation über eine Vigreuxkolonne eingengt und anschließend säulenchromatographisch mit Isohexan über Aluminiumoxid basisch Aktivitätsstufe II aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei als erste, intensiv blaue Bande eluiert und über eine D4-Glasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt, anschließend wird das Produkt 30 min im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.60 g (35.9 mmol, 35.9 %), schwarz-blaue Blättchen.

Schmelzpunkt: 100°C (Lit^[36b]: 99-100 °C).

R_f (Aluminiumoxid, Isohexan): 0.67.

iii.) Synthese von Azulen unter Verwendung von Diethylamin und Einsatz eines Phasenteilers zur Vereinfachung der Aufreinigung

Unter Stickstoff wird 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (20.3 g, 100 mmol) mit trockenem Pyridin (120 mL) versetzt und 4 h bei 90°C mechanisch gerührt, wobei ein voluminöser gelb-brauner Niederschlag ausfällt. Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt, anschließend wird ein Gemisch aus Diethylamin (16.1 g, 220 mmol) in Pyridin (30 mL) langsam hinzuge tropft, wobei sich der Ansatz intensiv rot färbt. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz 16 h bei RT gerührt. Frisch destilliertes Cyclopentadien (6.94 g, 105 mmol) wird rasch hinzugegeben, direkt danach wird eine frisch zubereitete Lösung von Natrium (2.30 g, 100 mmol) in trockenem MeOH (40 mL) langsam hinzuge tropft. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz weitere 16 h bei RT gerührt. Der bei dieser Reaktion verwendete Rückflusskühler wird durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und der Ansatz stufenweise auf 130 °C erhitzt. Es wird Destillat gesammelt, bis die Kopftemperatur 90 °C erreicht; falls der Ansatz dabei zu viskos wird kann dem Ansatz zusätzliches Pyridin hinzugefügt werden. Je nach Menge an bereits entstandenem Produkt im Destillat, erkennbar an einer Blaufärbung desselben, kann dieses zur Optimierung der Ausbeute ein weiteres Mal über eine Vigreuxkolonne destilliert und der im Destillationskolben verbliebene blaue Feststoff dem Ansatz hinzugefügt werden. Die Destillationsbrücke wird durch einen Rückflusskühler ersetzt, der Ansatz mit weiterem Pyridin (200 mL) versetzt und 6 d bei 130 °C refluxiert. Die Umsetzung wird mittels DC verfolgt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der Rückflusskühler durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und das Pyridin abdestilliert. Hier kann ebenfalls zur Optimierung der Ausbeute je nach Menge des übergegangenen Produkts das Destillat ein weiteres Mal über eine Vigreuxkolonne destilliert und der im Destillationskolben verbliebene blaue Feststoff gesammelt werden. Der Ansatzkolben wird mit vollentsalztem Wasser befüllt und die Destillationsbrücke durch einen Phasenteiler mit Rückflusskühler ersetzt. Auf der anderen Seite des Phasenteilers wird ein Sammelkolben, gefüllt mit Isohexan, angebracht, der Phasenteiler wird jeweils zur Hälfte mit vollentsalztem Wasser und Isohexan befüllt. Sowohl das Wasser im Ansatzkolben wie auch das Isohexan im Sammelkolben werden unter Rückfluss erhitzt, sodass das im Ansatzkolben befindliche

wasserdampfvlüchtige Azulen ausgetrieben und über Extraktion im Phasenteiler in den Sammelkolben überführt wird. Es wird so lange extrahiert, bis das überlaufende Isohexan farblos erscheint. Die Isohexan-Phase wird mit dem zuvor gesammelten Feststoff vereinigt, anschließend mehrmals mit 2 M HCl und dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die schwarz-blaue Lösung wird durch Destillation über eine Vigreuxkolonne eingengt und anschließend säulenchromatographisch mit Isohexan über Aluminiumoxid basisch Aktivitätsstufe II aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei als erste, intensiv blaue Bande eluiert und über eine D4-Glasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt, anschließend wird das Produkt 30 min im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.61 g (12.6 mmol, 12.6 %), schwarz-blaue Blättchen.

Schmelzpunkt: 100°C (Lit^[36b]: 99-100 °C).

R_f (Aluminiumoxid, Isohexan): 0.67.

iv.) **Synthese von Azulen unter Verwendung von Azetidin und Einsatz eines Phasenteilers zur Vereinfachung der Aufreinigung**

Unter Stickstoff wird 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (10.1 g, 50.0 mmol) mit trockenem Pyridin (60 mL) versetzt und 4 h bei 90°C mechanisch gerührt, wobei ein voluminöser gelb-brauner Niederschlag ausfällt. Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt, anschließend wird ein Gemisch aus Azetidin (6.28 g, 110 mmol) in Pyridin (15 mL) langsam hinzuge tropft, wobei sich der Ansatz intensiv rot färbt. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz 16 h bei RT gerührt. Frisch destilliertes Cyclopentadien (3.47 g, 52.5 mmol) wird rasch hinzugegeben, direkt danach wird eine frisch zubereitete Lösung von Natrium (1.15 g, 50.0 mmol) in trockenem MeOH (20 mL) langsam hinzuge tropft. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz weitere 16 h bei RT gerührt. Der bei dieser Reaktion verwendete Rückflusskühler wird durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und der Ansatz stufenweise auf 130 °C erhitzt. Es wird Destillat gesammelt, bis die Kopf temperatur 90 °C erreicht; falls der Ansatz dabei zu viskos wird kann

dem Ansatz zusätzliches Pyridin hinzugefügt werden. Je nach Menge an bereits entstandenem Produkt im Destillat, erkennbar an einer Blaufärbung desselben, kann dieses zur Optimierung der Ausbeute ein weiteres Mal über eine Vigreuxkolonne destilliert und der im Destillationskolben verbliebene blaue Feststoff dem Ansatz hinzugefügt werden. Die Destillationsbrücke wird durch einen Rückflusskühler ersetzt, der Ansatz mit weiterem Pyridin (100 mL) versetzt und 6 d bei 130 °C refluxiert. Die Umsetzung wird mittels DC verfolgt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der Rückflusskühler durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und das Pyridin abdestilliert. Hier kann ebenfalls zur Optimierung der Ausbeute je nach Menge des übergegangenen Produkts das Destillat ein weiteres Mal über eine Vigreuxkolonne destilliert und der im Destillationskolben verbliebene blaue Feststoff gesammelt werden. Der Ansatzkolben wird mit vollentsalztem Wasser befüllt und die Destillationsbrücke durch einen Phasenteiler mit Rückflusskühler ersetzt. Auf der anderen Seite des Phasenteilers wird ein Sammelkolben, gefüllt mit Isohexan, angebracht, der Phasenteiler wird jeweils zur Hälfte mit vollentsalztem Wasser und Isohexan befüllt. Sowohl das Wasser im Ansatzkolben wie auch das Isohexan im Sammelkolben werden unter Rückfluss erhitzt, sodass das im Ansatzkolben befindliche wasserdampfflüchtige Azulen ausgetrieben und über Extraktion im Phasenteiler in den Sammelkolben überführt wird. Es wird so lange extrahiert, bis das überlaufende Isohexan farblos erscheint. Die Isohexan-Phase wird mit dem zuvor gesammelten Feststoff vereinigt, anschließend mehrmals mit 2 M HCl und dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die schwarz-blaue Lösung wird durch Destillation über eine Vigreuxkolonne eingengt und anschließend säulenchromatographisch mit Isohexan über Aluminiumoxid basisch Aktivitätsstufe II aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei als erste, intensiv blaue Bande eluiert und über eine D4-Glasfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt, anschließend wird das Produkt 30 min im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.64 g (4.99 mmol, 10.0 %), schwarz-blaue Blättchen.

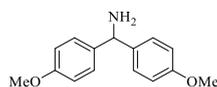
Schmelzpunkt: 100°C (Lit^[36b]: 99-100 °C).

R_f (Aluminiumoxid, Isohexan): 0.67

v.) Syntheseversuch von Azulen unter Verwendung von Diisopropylamin und Einsatz eines Phasenteilers zur Vereinfachung der Aufreinigung

Unter Stickstoff wurde 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (20.3 g, 100 mmol) mit trockenem Pyridin (120 mL) versetzt und 4 h bei 90°C mechanisch gerührt, wobei ein voluminöser gelb-brauner Niederschlag ausfiel. Der Ansatz wurde auf 0 °C gekühlt, anschließend wurde ein Gemisch aus Diisopropylamin (22.3 g, 220 mmol) in Pyridin (30 mL) langsam hinzugegeben, wobei sich der Ansatz an der Eintropfstelle leicht rötlich, später schwarz-braun färbte. Nach vollendeter Zugabe wurde der Ansatz 16 h bei RT gerührt. Frisch destilliertes Cyclopentadien (6.94 g, 105 mmol) wurde rasch hinzugegeben, direkt danach wurde eine frisch zubereitete Lösung von Natrium (2.30 g, 100 mmol) in trockenem MeOH (40 mL) langsam hinzugegeben. Hierbei war keine Farbänderung des schwarz-braunen Ansatzes zu beobachten. Nach vollendeter Zugabe wurde der Ansatz weitere 16 h bei RT gerührt. Der bei dieser Reaktion verwendete Rückflusskühler wurde durch eine Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne ersetzt und der Ansatz stufenweise auf 130 °C erhitzt. Es wurde Destillat gesammelt, bis die Kopftemperatur 90 °C erreichte; während der Destillation wurde dem Ansatz weiteres Pyridin (300 mL) hinzugefügt. Die Destillationsbrücke wurde durch einen Rückflusskühler ersetzt, der Ansatz mit weiterem Pyridin (200 mL) versetzt und 5 d bei 130 °C refluxiert. Die Umsetzung wurde mittels DC verfolgt. Nachdem sich nach 5 Tagen immer noch kein Azulen im Ansatz nachweisen ließ wurde dieser verworfen.

4.2.1.2 Bis(4-methoxyphenyl)methanamin^[68] (30)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird Magnesium (2.67 g, 110 mmol) in trockenem THF (40 mL) vorgelegt und anschließend 4-Bromanisol (20.6 g, 110 mmol), gelöst in trockenem THF (40 mL), langsam hinzugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz 1.5 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird langsam eine Lösung von 4-Methoxybenzonnitril (13.3 g, 100 mmol), gelöst in trockenem Diethylether (80 mL),

hinzugetropft und der Ansatz anschließend 20 h refluxiert. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit trockenem THF (200 mL) verdünnt; anschließend wird portionsweise Lithiumaluminiumhydrid (4.18 g, 110 mmol) hinzugegeben und der Ansatz weitere 20 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird mit trockenem Diethylether (200 mL) verdünnt, anschließend wird unter starkem Rühren zunächst Wasser (4.8 mL), dann 10% NaOH-Lsg. (4.8 mL) und zuletzt Wasser (12 mL) tropfenweise hinzugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz bei RT über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen, bis in dem filtrierten Diethylether kein Amin mehr nachgewiesen werden kann und der Ether anschließend im Grobvakuum entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit EtOAc/Isohexan 1:1. Um Produktverlust zu vermeiden wird dem Laufmittelgemisch zusätzlich 2% Triethylamin hinzugefügt.

Ausbeute: 22.5 g (0.0926 mmol, 92.6%) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 60-61 °C (Lit^[126]: 58-59 °C).

R_f (Kieselgel, EtOAc/Isohexan/Et₃N 1:1:0.04) = 0.31.

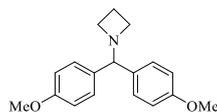
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 1.73 (s, 2 H, NH₂), 3.78 (s, 6 H, 2 × CH₃), 5.14 (s, 1 H, NCH), 6.85 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4 H, 4 × CH_{aryl}), 7.28 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 4 H, 4 × CH_{aryl}) ppm.

MS (DEP/ED): *m/z* (%): 243.3 (22) [M]⁺, 227.2 (32), 212.2 (7), 141.2 (4), 135.2 (100), 109.2 (7), 77.2 (6).

HRMS (C₁₅H₁₇NO₂):

Ber.	243.1259 <i>m/z</i> ;	Δ = 0.0010
Gef.	243.1249 <i>m/z</i> .	

4.2.1.3 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (27)



Unter Argon wird Bis(4-methoxyphenyl)methanamin (**30**) mit einer Lösung von K_2CO_3 (25.6 g, 185 mmol) in Wasser (28 mL) versetzt, anschließend wird 1-Butanol (70 mL) und 1-Brom-3-chlorpropan (29.2 g, 185 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 20 h bei 100 °C gerührt. Wasser (44 mL) wird hinzugegeben und der Ansatz weitere 2 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die wässrige Phase abgetrennt und das Lösungsmittel der organischen Phase im Grobvakuum destillativ entfernt. Der noch heiße Rückstand wird mit Methanol (10 mL) versetzt und unter langsamem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D3-Glasfritte filtriert und mit möglichst wenig kaltem Methanol gewaschen, um Produktverlust zu vermeiden. Der farblose Feststoff wird im Feinvakuum getrocknet. Zur Maximierung der Ausbeute kann das Filtrat zusätzlich mit Isohexan/EtOAc/ Et_3N 10:1:0.02 über Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Das Produkt wird anschließend aus Methanol umkristallisiert, über eine D3-Glasfritte abgesaugt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.5 g (68.9 mmol, 74.4%) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 101 °C (Lit^[63d]: 97-98 °C).

R_f (Kieselgel, Isohexan/EtOAc/ Et_3N 10:1:0.02) = 0.37.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 27 °C, TMS): δ = 2.03 (quin, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 2 H, β - CH_2), 3.10 (t, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 4 H, 2 \times α - CH_2), 3.75 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 4.21 (s, 1 H, CH), 6.80 (d, $^3J(H,H)$ = 8.8 Hz, 4 H, 4 \times CH_{aryl}), 7.29 (d, $^3J(H,H)$ = 8.8 Hz, 4 H, 4 \times CH_{aryl}) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 283.3 (3) $[M]^+$, 242.2 (6), 229.2 (2), 228.2 (20), 227.2 (100), 213.2 (2), 212.2 (9), 197.2 (4), 184.2 (2), 176.2 (6), 169.2 (4), 153.2 (2), 141.2 (3), 135.2 (5), 134.2 (3), 121.2 (4), 115.2 (2), 113.8 (2), 44.1 (6), 41.1 (6).

HRMS (C₁₅H₁₅O₂): Ber. 227.1072 m/z ; $\Delta = 0.0015$
 Gef. 227.1057 m/z .

4.2.1.4 Azetidinhydrochlorid^[63d] (**25**)

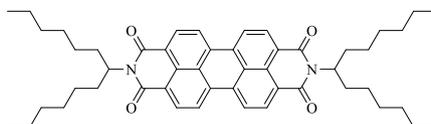


1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (**27**) (15.0 g, 52.9 mmol) wird 16 h in 6 M Salzsäure (150 mL) unter Rückfluss erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wird jeweils mehrere Male mit Diethylether und Chloroform extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Die wässrige Phase wird anschließend unter reduziertem Druck eingeengt.

Ausbeute: 5.6 mL rot-braunes Konzentrat von Azetidinhydrochlorid in Wasser.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O, 27 °C, TMS): $\delta = 2.02$ (quin, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 2 H, β -CH₂), 3.04 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 2 H, α -CH₂), 3.57 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 2 H, α -CH₂) ppm.

4.2.1.5 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon^[22a] (3)



Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**2**) (14.3 g, 36.5 mmol) und 1-Hexylheptylamin (16.0 g, 80.3 mmol) werden in Imidazol (50.0g) 5.5 h bei 150°C gerührt. Der abgekühlte, aber noch flüssige Ansatz wird anschließend unter starkem Rühren mit 2 M Salzsäure (150 mL) versetzt und der Farbstoff dadurch ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte filtriert, mit 2 M Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt. Der Farbstoff wird als zweite, stark fluoreszierende Bande eluiert, in wenig CHCl₃ gelöst und mit Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 22.2 g (29.4 mmol, 80.7%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 161 °C (Lit^[22a]: 157-158 °C).

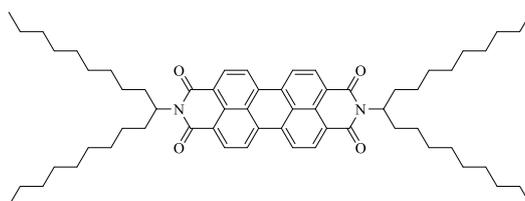
R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.60.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.81 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.17-1.38 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.82-1.89 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.20-2.27 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.14-5.20 (m, 2 H, NCH), 8.59-8.71 (m, 8 H, 8 × CH_{perylene}) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 755.5 (28) [M + H]⁺, 754.5 (48) [M]⁺, 574.5 (13), 573.5 (32), 572.5 (40), 391.9 (26), 390.9 (61), 389.8 (100), 372.8 (14).

HRMS (C₅₀H₆₂N₂O₄): Ber. m/z : 754.4710; $\Delta = -0.0032$
 Gef. m/z : 754.4742.

4.2.1.6 2,9-Bis(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon^[22b] (32)



1-Nonyldecylamin (10.0 g, 35.3 mmol) und Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid (**2**) (6.29 g, 16.0 mmol) werden in Imidazol (50.00 g) 4 h bei 145°C gerührt. Durch Zugabe von 2 M Salzsäure wird die Reaktion abgebrochen und das Produkt ausgefällt; der Ansatz wird anschließend über Nacht bei RT gerührt. Der Niederschlag wird über eine D4-Fritte filtriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Eluent aufgereinigt. Der Farbstoff wird als zweite, intensiv fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 11.4 g (12.3 mmol, 76.8%) roter, wachsartiger Feststoff.

Schmelzpunkt: 100-101 °C (Lit^[22b]: 101 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.76.

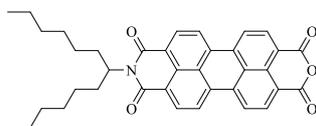
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.15-1.38 (m, 56 H, 28 × CH₂), 1.82-1.90 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.20-2.29 (m, 4 H, 2 × β-CH₂),

5.18 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 5.8 \text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 8.61-8.74 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 922.2 (67) $[M]^+$, 905.2 (6), 795.1 (3), 657.1 (44), 639.1 (4), 416.9 (2), 402.9 (6), 389.9 (100), 372.9 (12), 344.9 (6), 111.1 (3), 97.0 (7), 55.0 (13).

HRMS ($\text{C}_{62}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 922.6588; $\Delta = 0.0012$
 Gef. m/z : 922.6576.

4.2.1.7 9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon^[74] (31)



2,9-Bis(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**3**) (7.95 g, 10.5 mmol) wird in *tert*-Butanol (120 mL) aufgeschlämmt, der Ansatz zum Rückfluss erhitzt und so lange gerührt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Anschließend wird feingepulvertes, 85 proz. Kaliumhydroxid hinzugegeben, wobei der Ansatz sich dunkelrot färbt. Es wird genau 12 min bei 100 °C gerührt, anschließend wird die Reaktion mit einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mit 2 M Salzsäure (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen und anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl_3 und anschließend $\text{CHCl}_3/\text{HOAc}$ 10:1. Das Produkt wird als dritte, stark fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 4.46 g (7.78 mmol, 73.9%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

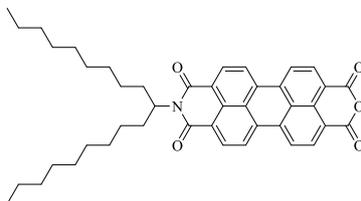
R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.20.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.81 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.16-1.38 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82-1.90 (m, 2 H, β-CH₂), 2.18-2.27 (m, 2 H, β-CH₂), 5.14-5.20 (m, 1 H, NCH), 8.62-8.73 (m, 8 H, 8 × CH_{perylene}) ppm.

MS (DEP/ED): *m/z* (%): 574.2 (13) [*M* + H]⁺, 573.3 (26) [*M*]⁺, 430.0 (15), 405.0 (11), 393.2 (22), 392.2 (67), 391.2 (100), 347.1 (12), 319.0 (10).

HRMS (C₃₇H₃₅NO₅): Ber. *m/z*: 573.2515; Δ = 0.0009
 Gef. *m/z*: 573.2504.

4.2.1.8 9-(1-Nonyldecyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon^[74] (33)



2,9-Bis(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**32**) (10.0 g, 10.8 mmol) wird in *tert*-Butanol (171 mL) aufgeschlämmt, auf 105 °C erhitzt und so lange gerührt, bis eine homogene Lösung vorliegt. Anschließend wird feingepulvertes, 85 proz.

Kaliumhydroxid (2.40 g, 43.2 mmol) hinzugegeben, wobei der Ansatz sich dunkelrot färbt. Es wird genau 12 min bei 105 °C gerührt, anschließend wird die Reaktion mit einer 1:1 Mischung aus Eisessig und 2 M Salzsäure (168 mL) abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mehrfach mit 2 M Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ und anschließend mit CHCl₃/HOAc 10:1. Das Produkt wird als dritte, stark fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 3.35 g (5.09 mmol, 47.0%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.70.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (s), 2851 (m), 1769 (s), 1741 (s), 1698 (s), 1658 (s), 1617 (w), 1591 (s), 1576 (s), 1505 (w), 1455 (w), 1425 (w), 1404 (s), 1379 (w), 1353 (m), 1319 (s), 1265 (w), 1247 (m), 1198 (w), 1176 (w), 1152 (w), 1139 (w), 1123 (m), 1058 (w), 1012 (m), 862 (m), 845 (w), 830 (w), 807 (s), 793 (w), 776 (w), 751 (w), 734 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.98-1.38 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.75-1.98 (m, 2 H, β -CH₂), 2.09-2.36 (m, 2 H, β -CH₂), 5.09-5.26 (m, 1 H, NCH), 8.55-8.80 (m, 8 H, 8 × CH_{perylene}) ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 457.0 (0.23), 487.0 (0.62), 522.0 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 487.0 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 532.0 (1.00), 573.0 (0.55), 619.0 (0.14) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 487.0 \text{ nm}$, $E_{487.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0246$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.93.

MS (DEP/EI): m/z (%): 659.2 [$M + 2H$]⁺, 658.4 [$M + H$]⁺, 657.3 [M]⁺, 404.3 (5), 394.4 (7), 393.7 (34), 392.1 (79), 391.1 (100) [$M - C_{19}H_{39}$]⁺, 374.5 (8), 348.2 (6), 347.7 (12), 320.3 (6), 319.3 (10), 274.4 (3), 156.5 (4), 97.2 (7), 83.1 (8), 71.4 (4), 70.8 (4), 69.5 (11), 67.2 (5), 57.3 (10), 56.5 (5), 55.6 (15), 43.6 (13), 41.2 (11).

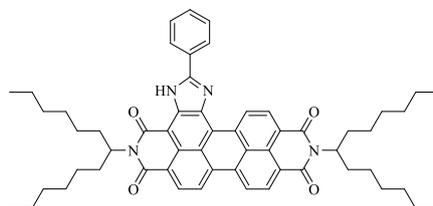
HRMS (C₄₃H₄₇NO₅): Ber. m/z : 657.3454; $\Delta = -0.0011$

Gef. m/z : 657.3465.

4.2.1.9 2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']-diisochinolin-1,10,12(2H,11H)-tetraon^[27,75] (5) / 8,15-Bis-(1-hexylheptyl)phenanthra-[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidazo[4,5-h:4'5'-h]-diisochinolin-7,9,14,16-tetraon^[27,75] (34)

2,9-Bis(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (3) (2.00 g, 2.65 mmol) und frisches, feinpulvriges Natriumamid (2.00 g, 51.3 mmol) werden in Benzonitril (250 mL) suspendiert und 3 h bei 165 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Benzonitril destillativ im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wird in CHCl₃ (50 mL) aufgenommen, mit 2 M HCl (200 mL) versetzt und 16 h bei RT gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird mehrfach säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (3:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Farbstoff in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

S13-Violettes-OBISIM 5:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.501 g (0.575 mmol, 21.7 %) metallisch glänzender, bronzefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[75]: >250 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.85.

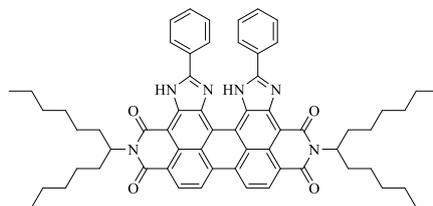
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.80-0.83 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.21-1.41 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.85-1.96 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.23-2.36 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.19-5.29 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.65-7.70 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.35-8.39 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.63-8.83 (m, 5 H, 5 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.81 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.56 (s, 1 H, N-H).

MS (FAB⁺): m/z (%): 872.1 (11) $[M + 2\text{H}]^+$, 871.1 (9) $[M + \text{H}]^+$, 689.9 (5), 507.6 (12).

HRMS ($\text{C}_{57}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{O}_4$): Ber. m/z : 871.5162; $\Delta = -0.0011$

Gef. m/z : 871.5173.

S13-Grünes-OBISIM 34:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als dritte, dunkelgrüne Bande.

Ausbeute: 0.721 g (0.730 mmol, 27.6 %) dunkelgrüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[75]: > 250 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform/Toluol 1:1) = 0.47.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3382 (w), 2954, 2921, 2854, 1683, 1638 (s), 1594, 1582, 1542, 1485, 1456 (s), 1428, 1400, 1379, 1348, 1324 (s), 1305, 1291, 1241 (s), 1172, 1127, 1115, 1026, 975, 918, 879, 840, 810 (s), 774, 753, 728, 699 (s), 686 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.21-1.52 (m, 32 H, 4 × CH₂), 1.94-2.03 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.25-2.46 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.18-5.41 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.37 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.54-7.57 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.60-7.64 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.75 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.11 (br., 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.25 (br., 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.58-8.79 (m, 4 H, 4 × CH_{perylene}), 11.91 ppm (s br., 1 H, NH).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 14.2, 14.2, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 27.4, 29.4, 29.5, 29.7, 32.0, 32.0, 32.1, 32.4, 32.6, 32.7, 54.6, 54.8, 55.2, 103.6, 104.3, 112.0, 112.7, 117.6, 121.4, 121.5, 122.3, 124.0, 124.7, 124.9, 126.9, 126.9, 127.2, 127.3, 127.5, 128.4, 128.9, 129.0, 129.2, 129.8, 130.1, 131.1, 131.8, 131.9, 132.8, 133.8, 136.7, 138.3, 138.5, 138.9, 140.1, 149.0, 154.4, 160.3, 160.3, 162.6, 163.4, 163.9, 164.1, 164.9, 165.2, 165.6$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 434.4 (16900), 487.0 (9200), 523.8 (9800), 601.4 (40400), 653.6 nm (78000).

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm): (I_{rel}) = 672.1 (1.00), 738.7 (0.46).

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 601.4$ nm, $E_{601.4 \text{ nm/cm}} = 0.0453$, Referenz S-13 mit $\Phi = 1.00$): $\Phi = 0.84$.

MS (DEP/EI): m/z (%) = 986.7 [M] $^+$, 805.4 [$M + \text{H} - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$, 623.3 [$M + \text{H} - 2 \times \text{C}_{13}\text{H}_{26}$] $^+$.

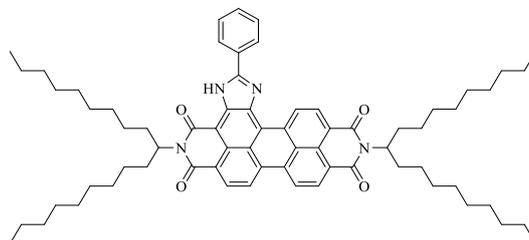
HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_4$):

Ber.	m/z : 986.5459;	$\Delta = -0.0027$
Gef.	m/z : 986.5486.	

$\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_4$ (987.3):

Ber.	C 77.86	H 7.15	N 8.51;
Gef.	C 77.87	H 7.07	N 8.56.

4.2.1.10 **2,11-Bis(1-Nonyldecyl)-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^[77] (36)**



2,9-Bis(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**32**) (2.20 g, 2.50 mmol) wird in Benzonitril (250 mL) gelöst, mit Natriumamid (1.86 g, 47.8 mmol) versetzt und 3 h bei 140 °C gerührt. Das Benzonitril wird anschließend im Feinvakuum destillativ entfernt. Der Rückstand wird in CHCl₃ aufgenommen und mehrmals gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch mit CHCl₃/Iso-Hexan 3:1 über Kieselgel. Der Farbstoff wird als violette, intensiv rot fluoreszierende Bande erhalten.

Ausbeute: 0.345 g (0.332 mmol, 13.9%) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: 163 °C (Lit^[77]: > 250 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform/Iso-Hexan 3:1) = 0.62.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3854 (w), 3745 (w), 3330 (w), 3060 (w), 2920 (s), 2850 (s), 2349 (w), 1868 (w), 1844 (w), 1772 (w), 1734 (w), 1695 (s), 1653 (s), 1590 (s), 1576 (s), 1559 (m), 1540 (w), 1533 (w), 1506 (w), 1489 (w), 1456 (m), 1431 (m), 1401 (m), 1339 (s), 1253 (s), 1221 (w), 1195 (w), 1178 (w), 1122 (w), 1103 (w), 1061 (w), 1024 (w), 963 (w), 953 (w), 845 (w), 826 (w), 811 (s), 749 (s), 718 (m), 689 (s), 671 (m) cm⁻¹.

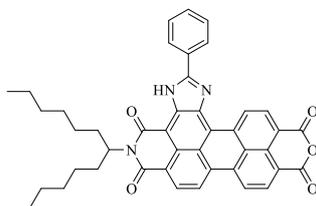
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.77-0.91 (m, 12 H, 4 × CH₃), 1.12-1.42 (m, 56 H, 28 × CH₂), 1.82-1.95 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.19-2.36 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.14-5.31 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.64-7.70 (m, 3 H, 3 × CH_{aryl}), 8.37-8.41 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.62-8.88 (m, 5 H, 5 × CH_{perylene}), 10.86 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 11.60 (s, 1 H, NH) ppm.

MS (DEP/ED): *m/z* (%): 1031.3 (26), 932.4 (30), 910.5 (100) [*M* – H – C₉H₁₉]⁺, 761.2 (76), 685.7 (84), 684.4 (52), 512.8 (52), 111.1 (12), 97.1 (26), 83.2 (44), 69.6 (72), 55.7 (100).

4.2.1.11 **12-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)imidazo[4,5-*h*]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*,11*H*)-tetraon^[75] (35a) / 12-phenyl-2-(1-hexylheptyl)imidazo[4',5':7,8]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(2*H*,11*H*)-tetraon^[75] (35b)**

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]-diisochinolin-1,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**5**) (0.400 g, 0.459 mmol) wird in *tert*-Butanol (45 mL) aufgeschlämmt, auf 110 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Verteilung des Edukts im Lösungsmittel vorliegt. Anschließend wird feingepulvertes, 85 proz. Kaliumhydroxid (0.773 g, 13.8 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 5 h bei 110 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird langsam auf 2 M Salzsäure gegeben und 30 min bei RT gerührt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12. Die Fraktion wird in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte filtriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Regioisomer **35a**:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als erste, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.120 g (0.174 mmol, 37.9%) violetter Feststoff.

R_f (Kieselgel, Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12) = 0.71.

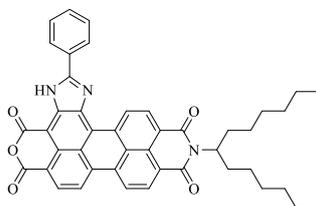
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.79-0.90 (m, 6 H, 2 \times CH_3), 1.17-1.48 (m, 16 H, 8 \times CH_2), 1.95-2.04 (m, 2 H, β - CH_2), 2.27-2.37 (m, 2 H, β - CH_2), 5.12-5.31 (m, 1 H, NCH), 7.61-7.75 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.17-8.24 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.38-8.45 (m, 3 H, 3 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.54-8.70 (m, m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.35 (s, 1 H, NH) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 690.3 (36) [$M + \text{H}$] $^+$, 689.2 (67) [M] $^+$, 620.3 (35) [$\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}_2$], 619.3 (57), 508.1 (41), 507.1 (23), 507.0 (44), 438.1 (30), 437.1 (100) [$\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2$], 355.0 (21), 281.0 (30) [$\text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_2$], 221.0 (10), 207.0 (51), [$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$], 147.0 (33), 84.0 (18), 73.0 (36), 71.0 (15), 69.0 (13), 57.0 (26), 55.0 (36), 44.0 (55), 43.0 (24), 41.0 (25), 41.0 (33).

HRMS ($\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$):

Ber.	m/z : 689.2890;	$\Delta = 0.0036$
Gef.	m/z : 689.2854.	

Regioisomer **35b**:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.077 g (0.112 mmol, 24.3%) violetter Feststoff.

R_f (Kieselgel, Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12) = 0.55.

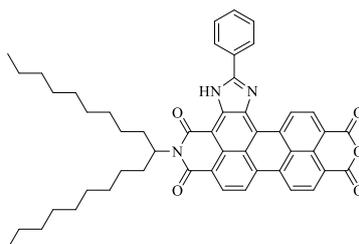
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.87 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.50 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.96-2.07 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.35 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.11-5.29 (m, 1 H, NCH), 7.54-7.72 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.97-8.07 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.08-8.24 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.39-8.55 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.01 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.13 (1 H, NH) ppm.

4.2.1.12 9-(1-Nonyldecyl)-12-phenylimidazo[4',5'-*h*]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*,11*H*)-tetraon^[77] (37a) / 2-(1-Nonyldecyl)-12-phenylimidazo[4',5':7,8]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(2*H*,11*H*)-tetraon^[77] (37b)

2,11-Bis(1-nonyldecyl)-5-phenylimidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**36**) (0.340 g, 0.337 mmol) wird in *tert*-Butanol (35 mL) aufgeschlämmt, auf 110 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene

Verteilung des Edukts im Lösungsmittel vorliegt. Anschließend wird feingepulvertes, 85 proz. Kaliumhydroxid (0.551 g, 9.81 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 5 h bei 110 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird langsam auf 2 M Salzsäure gegeben und 30 min bei RT gerührt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte filtriert, mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12. Die Fraktion wird in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte filtriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Regioisomer 37a:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als erste, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.110 g (0.142 mmol, 43.5%) violetter Feststoff.

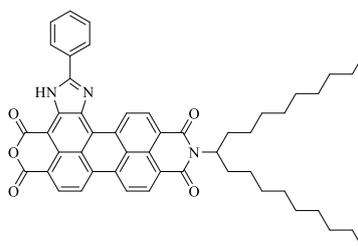
R_f (Kieselgel, Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12) = 0.78.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.13-1.44 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.91-2.02 (m, 2 H, β-CH₂), 2.26-2.36 (m, 2 H, β-CH₂), 5.17-5.30 (m, 1 H, NCH), 7.66-7.72 (m, 3 H, 3 × CH_{aryl}), 8.27-8.33 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.53-8.58 (m, 3 H, 3 × CH_{perylene}), 8.63-8.72 (m, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 10.67 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 11.47 (s, 1 H, NH) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 775.4 (5) $[M + 2H]^+$, 774.4 (17) $[M + H]^+$, 773.4 (36) $[M]^+$, 756.4 (6), 521.1 (5), 520.1 (5), 510.1 (5), 509.1 (25) $[M + 2H - C_{19}H_{39}]^+$, 508.1 (78) $[M + H - C_{19}H_{39}]^+$, 507.1 (100) $[M - C_{19}H_{39}]^+$, 463.1 (7), 436.1 (10), 156.2 (12), 111.1 (6), 97.1 (11), 95.1 (5), 67.0 (5), 57.1 (14), 55.0 (16), 43.1 (15), 41.1 (8).

HRMS (C₅₀H₅₁N₃O₅): Ber. m/z : 773.3829; $\Delta = 0.0023$
 Gef. m/z : 773.3806.

Regioisomer 37b:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.054 g (0.070 mmol, 21.3%) violetter Feststoff.

R_f (Kieselgel, Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12) = 0.58.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): $\delta = 0.82$ (t, $^3J(H,H) = 7.0$ Hz, 6 H, 2 \times CH₃), 1.14-1.43 (m, 28 H, 14 \times CH₂), 1.82-1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 2.19-2.30 (m, 2 H, β -CH₂), 5.17-5.23 (m, 1 H, NCH), 7.67-7.72 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.33-8.37 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.65-8.74 (m, 3 H, 3 \times CH_{perylene}), 8.79-8.88 (m, 2 H, 2 \times CH_{perylene}), 10.84 (d, $^3J(H,H) = 8.1$ Hz, 1 H, CH_{perylene}), 11.10 (s, 1 H, NH) ppm.

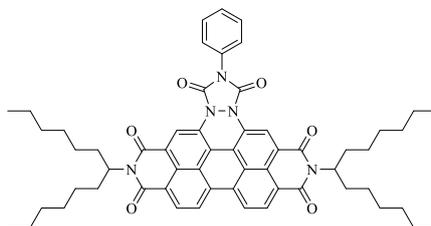
MS (DEP/EI): m/z (%): 775.4 (7) $[M + 2H]^+$, 774.4 (24) $[M + H]^+$, 773.4 (41) $[M]^+$, 756.3 (5), 521.1 (3), 509.1 (13) $[M + 2H - C_{19}H_{39}]^+$, 508.1 (62) $[M + H - C_{19}H_{39}]^+$, 507.1 (100) $[M - C_{19}H_{39}]^+$, 464.1 (4), 463.1 (8), 437.1 (4), 436.0 (17), 435.0 (28), 391.2 (3), 168.9 (7), 180.9 (3), 57.1 (6), 55.1 (6), 42.1 (7), 37.3 (5).

HRMS (C₅₀H₅₁N₃O₅): Ber. m/z : 773.3829; $\Delta = 0.0399$
 Gef. m/z : 773.4228.

4.2.1.13 **11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid^[26b] (38)**
 / **1,2,7,8-Tetraaza-1,2,7,8-tetrahydrocoronen-1,2,4,5,7,8,10,11-octacarbonsäure-1,2:7,8-bisphenylimid-4,5:10,11-bis(1-hexylheptylimid)^[81c] (39)**

2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon **(3)** (0.655 g, 0.868 mmol) wird in Toluol (15 mL) gelöst und der Ansatz zum Sieden erhitzt. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (0.760 g, 4.34 mmol) und *p*-Chloranil (0.213 g, 0.868 mmol) werden hinzugegeben und der Ansatz 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt. Der Rückstand wird über Silicagel mit CHCl₃ als Laufmittel chromatographiert. Die Fraktion wird aus wenig CHCl₃ mit MeOH ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Monosubstituiertes Produkt 38:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, intensiv grüne Bande.

Ausbeute: 0.266 g (0.287 mmol, 33.0%) grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[26b]: > 300 °C).

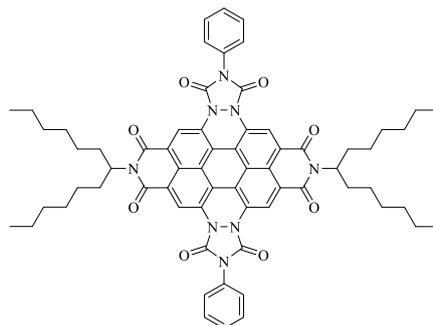
R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.49.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.15-1.34 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.78-1.86 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.14-2.22 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.11 (tt, ³J(H,H) = 9.3 Hz, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 2 H, 2 × NCH), 7.49 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1 H, CH_{aryl}), 7.57 (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.63 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.36 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 8.45 (d br., ³J(H,H) = 13.7 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 9.38 (s, 1 H, CH_{perylene}), 9.41 (s, 1 H, CH_{perylene}) ppm.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 927.6 (18) [M]⁺, 746.4 (32), 745.4 (9), 564.2 (65), 417.2 (100), 416.2 (36), 55.1 (33).

HRMS (C₅₈H₆₆N₅O₅): Ber. m/z : 928.5013; $\Delta = 0.0053$
 Gef. m/z : 928.4960.

Disubstituiertes Produkt 39:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als dritte, hell blaue Bande.

Ausbeute: 0.063 g (0.057 mmol, 6.6%) hellblauer Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[81c]: > 300 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.18.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.11-1.33 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.75-1.83 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.07-2.16 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.03 (tt, ³J(H,H) = 9.1 Hz, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 2 H, 2 × NCH), 7.49 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.56 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 4 H, 4 × CH_{aryl}), 7.60 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 4 H, 4 × CH_{aryl}), 9.09 (s, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 9.12 (s, 2 H, 2 × CH_{perylene}) ppm.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1100.6 (6) [M]⁺, 919.5 (6), 737.3 (11), 590.3 (16).

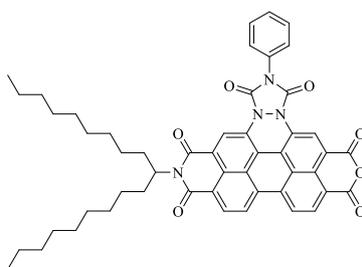
HRMS (C₆₆H₆₈N₈O₈): Ber. m/z : 1100.5160; $\Delta = -0.0019$

Gef. m/z : 1100.5179.

4.2.1.14 12-(1-Nonyldecyl)-7-phenyl-7,12-dihydro-1H,6H-pyrano[3',4',5':4,5]naphtho[2,1,8-def]pyrido[3',4',5':4,5]naphtho[8,1,2-hij][1,2,4]triazolo[1,2-b]phthalazine-1,3,6,8,11,13-hexaon (40) / S19-MIMA-PTAD-(2x) 41

9-(1-Nonyldecyl)-1H-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3,8,10(9H)-tetraon (**33**) (0.551 g, 0.838 mmol) wird in Toluol (15 mL) gelöst und der Ansatz zum Sieden erhitzt. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (0.734 g, 4.19 mmol) und *p*-Chloranil (0.206 g, 0.838 mmol) werden hinzugegeben und der Ansatz 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt. Der Rückstand wird über Silicagel mit Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12 als Laufmittel chromatographiert. Die Fraktion wird aus wenig CHCl₃ mit MeOH ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Monosubstituiertes Produkt 40:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, intensiv grüne Bande.

Ausbeute: 0.275 g (0.331 mmol, 39.5%) dunkelgrüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12) = 0.60.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409 (vw), 3087 (w), 2953 (m), 2921 (m), 2852 (m), 2363 (vw), 1957 (vw), 1769 (s), 1721 (s), 1704 (s), 1660 (s), 1620 (m), 1595 (s), 1576 (m), 1564 (m), 1500 (m), 1457 (m), 1420 (m), 1391 (vs), 1373 (s), 1341 (s), 1310 (s), 1288 (s), 1264 (s), 1225 (s), 1196 (m), 1173 (m), 1157 (m), 1144 (m), 1118 (m), 1057 (m), 1015 (s), 995 (m), 924 (m), 893 (m), 863 (m), 828 (m), 807 (s), 787 (m), 776 (m), 749 (s), 735 (s), 730 (s), 686 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³J (H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.15-1.34 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.78-1.86 (m, 2 H, β-CH₂), 2.12-2.20 (m, 2 H, β-CH₂), 5.06-5.12 (m, 1 H, α-CH₂), 7.50 (t, ³J (H,H) = 7.4 Hz, 1 H, CH_{phenyl}), 7.57 (t, ³J (H,H) = 7.8 Hz, 2 H, CH_{phenyl}), 7.62 (d, ³J (H,H) = 7.3 Hz, 2 H, CH_{phenyl}), 8.28 (d, ³J (H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.32 (d, ³J (H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.38 (d, ³J (H,H) = 7.9 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.44 (m, 1 H, CH_{perylene}), 9.23 (s, 1 H, CH_{perylene}), 9.32 (s br., 1 H, CH_{perylene}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 26.9, 29.3, 29.5, 29.7, 31.8, 32.2, 55.2, 119.1, 119.3, 120.3, 123.8, 124.8, 125.3, 125.5, 125.8, 126.4, 128.7, 129.3, 129.5, 129.8, 132.7, 132.8, 133.3, 133.5, 135.7, 143.3, 143.5, 158.3, 158.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 300.0 (1.00), 359.8 (0.24), 394.8 (0.17), 417.8 (0.25), 442.8 (0.44), 657.2 (0.25) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 418.0 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 478.2 (1.00), 530.7 (1.00) nm.

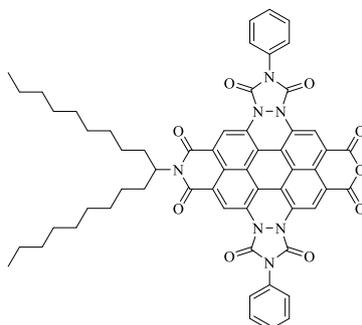
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 418.0 nm, E_{418.0 nm / 1 cm} = 0.1170, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 831.4 (20) [M + H]⁺, 567.2 (23), 565.2 (100), 418.2 (82), 347.2 (35), 55.1 (31).

HRMS (C₅₁H₅₁N₄O₇): Ber. m/z: 831.3758; Δ = 0.0020
 Gef. m/z: 831.3738.

Disubstituiertes Produkt 41:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als dritte, hell blaue Bande.

Ausbeute: 0.112 g (0.112 mmol, 13.3%) türkisfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12) = 0.48.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072 (w), 2923 (m), 2853 (w), 2362 (vw), 1771 (m), 1722 (s), 1660 (m), 1623 (w), 1579 (w), 1500 (m), 1458 (w), 1399 (s), 1363 (vs), 1315 (m), 1259 (m), 1166 (m), 1072 (w), 1016 (m), 921 (w), 804 (m), 778 (w), 747 (s), 729 (s), 687 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.84 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.11-1.38 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.73-1.82 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.04-2.14 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.98-5.05 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.48 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.50-7.57 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{phenyl}}$), 9.03 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.05 (s br., 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$) ppm.

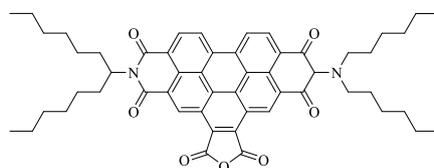
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 26.9, 29.3, 29.5, 31.9, 32.0, 55.5, 115.8, 118.9, 120.1, 120.6, 125.9, 129.5, 133.3, 134.2, 143.2, 143.5, 157.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 308.6 (1.00), 443.3 (0.02), 523.4 (0.03), 722.0 (0.13) nm.

MS (FAB $^-$): m/z (%): 1003.5 (100) $[M]^-$, 885.0 (9), 842.4 (20), 813.0 (9), 737.0 (7), 709.4 (12), 695.5 (9), 429.2 (14), 371.2 (11), 153.1 (15), 42.1 (12).

HRMS ($\text{C}_{59}\text{H}_{54}\text{N}_7\text{O}_9$): Ber. m/z : 1004.3983; $\Delta = 0.0016$
 Gef. m/z : 1004.3967.

4.2.1.15 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid) (4)



2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**3**) (604 mg, 0.800 mmol) und Maleinsäureanhydrid (50.0 g) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. *p*-Chloranil (393 mg, 1.60 mmol) wird hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 4. Tag wird weiteres *p*-Chloranil (98.0 mg, 0.400 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (250 mL) gegeben, 2 h bei RT gerührt und anschließend über Nacht altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte filtriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ zur Abtrennung von Eduktresten, der Farbstoff wird anschließend mit CHCl₃/HOAc 20:1 als gelbe, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert. Nach Entfernen des CHCl₃ aus dem Lösungsmittelgemisch wird das Produkt mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte filtriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.633 g (0.746 mmol, 93.2%) orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: 278 °C (Lit^[26b]: > 200 °C Zers.).

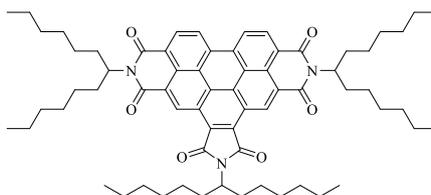
R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.85.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.81 (t, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.18-1.45 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.90-1.99 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.27-2.39 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 5.24-5.35 (m, 2 H, 2 × NCH), 9.20-9.31 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 9.50 (d, ³*J*(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 10.28-10.39 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}) ppm.

MS (FAB⁻): *m/z* (%): 848.7 (100) [*M*]⁻, 777.0 (8), 692.0 (17), 666.5 (33), 665.5 (30), 621.0 (5), 594.0 (8), 509.0 (6), 483.0 (9), 438.0 (6), 411.3 (11), 383.3 (8).

HRMS (C₅₄H₆₁N₂O₇): Ber. m/z : 849.4479; Δ = 0.0009
 Gef. m/z : 849.4470.

4.2.1.16 *N,N',N''*-Tris(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9,11,12-tris(dicarboximid)^[84] (**43**)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonyl-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**) (0.400 mg, 0.471 mmol), 1-Hexylheptylamin (0.141g, 0.707 mmol) und Imidazol (3.00 g) werden mit Toluol (1.0 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals gegen CHCl₃ ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Toluol über Kieselgel. Das Produkt wird als erste, gelbe Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Farbstoff in wenig CHCl₃ gelöst und mit MeOH ausgefällt.

Ausbeute: 0.286 g (58.9%) orangefarbener Feststoff.

Schmelzbereich: 280-283 °C (Lit^[84]: 280-282 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.89.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.79-0.84 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.18-1.44 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.83-1.89 (m, 2 H, β - CH_2), 1.89-1.98 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.24-2.30 (m, 2 H, β - CH_2), 2.30-2.40 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 4.42-4.49 (m, 1 H, 1 \times α - CH_2), 5.25-5.36 (m, 2 H, 2 \times α - CH_2), 9.11-9.21 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.45-10.55 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 372.8 (0.60), 410.2 (0.24), 436.0 (0.63), 465.8 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 476.1 (1.00), 509.5 (0.66) nm.

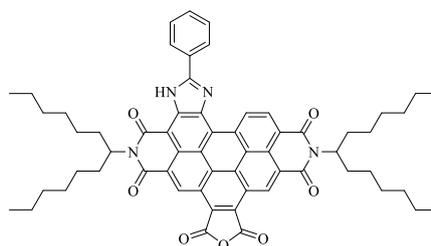
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436.0$ nm, $E_{436.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0146$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.24.

MS (DEP/ED): m/z (%): 1031.65 (19.6) [$M^+ + 2 \text{ H}$], 1030.66 (50.5) [$M^+ + \text{ H}$], 1029.66 (68.4) [M^+], 850.46 (17.4), 849.47 (53.3), 848.48 (100.0), 847.48 (51.8), 678.28 (12.0), 668.28 (17.0), 667.28 (48.2), 666.27 (76.9), 665.25 (41.8), 580.17 (16.9), 497.08 (23.2), 496.07 (50.7), 485.06 (27.7), 484.07 (70.9), 466.05 (25.0), 83.09 (18.2), 69.07 (29.5), 57.07 (14.0), 56.06 (14.6), 55.06 (45.6), 43.07 (21.3), 41.06 (17.6).

HRMS ($\text{C}_{67}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{O}_6$):

Ber.	1029.6595 m/z ;	$\Delta = 0.0028$
Gef.	1029.6567 m/z .	

4.2.1.17 *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen*^[75] **46**

2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-phenylimidazo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,-10,12(2*H*,11*H*)-tetraon (**5**) (0.300 g, 0.344 mmol) und Maleinsäureanhydrid (50.0 g, 510 mmol) werden auf 100°C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. Anschließend wird *p*-Chloranil (0.169 g, 0.689 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 145°C gerührt. Am dritten, vierten, fünften und sechsten Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (42.0 mg, 0.172 mmol) hinzugegeben. Der abgekühlte, aber noch flüssige Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert und dann auf 2 M Salzsäure (250 mL) gegeben. Es wird 2 h bei RT gerührt, anschließend lässt man den Niederschlag über Nacht altern. Der ausgefallene Farbstoff wird über eine D4-Glasfritte filtriert, mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ und, nachdem das Edukt eluiert wurde, mit einem Gemisch aus CHCl₃/HOAc (20:1). Das Produkt wird als dritte orangefarbene, intensiv fluoreszierende Bande eluiert. Nach Entfernen des CHCl₃ im Grobvakuum wird das Produkt mit Wasser ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.210 g (0.218 mmol, 63.2%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[75]: > 250 °C).

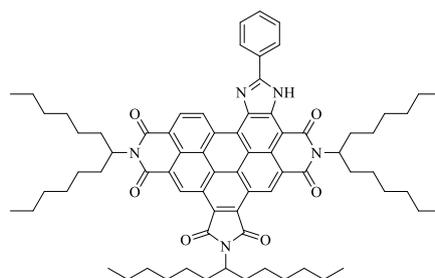
R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.91.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.78-0.89 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.17-1.80 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.97-2.10 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.35-2.48 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 5.27-5.43 (m, 2 H, NCH), 7.72-7.83 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.44-8.53 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 9.20-9.35 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.21 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.25 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.44-11.54 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.90 (s, 1 H, NH) ppm.

MS (FAB $^-$): m/z (%): 965.3 (100) [$M + \text{H}$] $^-$, 964.3 (58) [M] $^-$, 848.0 (20), 806.0 (31), 782.0 (50), 625.0 (19), 599.0 (29), 553.0 (20), 527.6 (36), 306.5 (27), 153.2 (73), 152.2 (54), 46.1 (24), 26 (17).

HRMS ($\text{C}_{61}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_7$): Ber. m/z : 964.4775; Δ = 0.0075
 Gef. m/z : 964.4700.

4.2.1.18 *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimid*^[84] 100



S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen **46** (0.180 g, 0.186 mmol) und 1-Hexylheptylamin (0.074 g, 0.373 mmol) werden in einem Gemisch aus Imidazol (3.00 g) und Toluol (1.0 mL) 4 h bei 145 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure (20 mL) abgebrochen und der Ansatz 16 h bei RT gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals gegen CHCl_3 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit Toluol als

Laufmittel chromatographiert. Das Produkt wird dabei als erste, intensiv orange fluoreszierende Bande eluiert, anschließend in wenig CHCl_3 aufkonzentriert, mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.148 g (0.129 mmol, 69.2%) leuchtend orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[84]: > 300 °C).

R_f (Kieselgel, Toluol) = 0.96.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.73-0.92 (m, 18 H, 6 \times CH_3), 1.12-1.55 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.85-1.98 (m, 2 H, β - CH_2), 1.98-2.13 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.30-2.41 (m, 2 H, β - CH_2), 2.41-2.59 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 4.50 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 10.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$ Hz, 1 H, NCH), 5.31-5.50 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.73-7.80 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.32-8.60 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 9.29 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.35-10.71 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.57 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.88 (s, 1 H, NH) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 394.8 (0.67), 414.2 (0.91), 488.6 (0.76), 524.8 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 540.4 (1.00), 582.8 (0.58) nm.

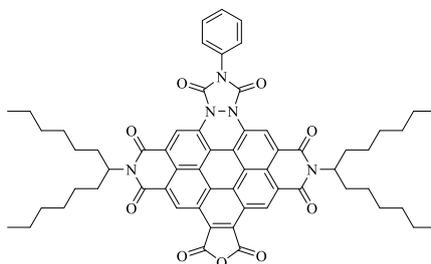
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489.0$ nm, $E_{489.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0190$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.61.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1146.0 (1) [$M + \text{H}$]⁺, 964.0 (1), 641.0 (2).

HRMS (C₇₄H₉₁N₅O₆): Ber. m/z : 1145.6969; $\Delta = -0.0018$
 Gef. m/z : 1145.6987.

4.2.1.19 7-Phenyl-2,12-di(1-hexylheptyl)-6H-isobenzofuro[4',5',6',7':6,7]dipyrido[3',4',5':3,4;3'',4'',5'':9,10]perylene[1,12-cde][1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-1,3,6,8,11,13,15,17(2H,7H,12H)-octaon^[81c] (47)



11,12-Diaza-11,12-dihydrobenzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonyl-2,3,8,9-bis(1-hexylheptylimid)-11,12-phenylimid (**38**) (0.516 g, 0.556 mmol) und Maleinsäureanhydrid (40.0 g) werden unter Rühren auf 105 °C erhitzt, bis eine homogene Mischung vorliegt. Anschließend wird *p*-Chloranil (0.273 g, 1.11 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 14 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 5., 6., 7., 11. und 12. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.137 g, 0.557 mmol) hinzugegeben. Nach dem Abkühlen wird der noch flüssige Ansatz in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M HCl (400 mL) gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ und anschließend mit CHCl₃/MeOH 5:1. Das Produkt wird als dritte, blaue Bande eluiert, aus wenig HOAc mit Wasser ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.405 g (0.396 mmol, 71.3%) blau-violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[81c]: > 300 °C).

R_f (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 5:1) = 0.53.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3130 (w), 2923 (s), 2855 (m), 1843 (m), 1775 (s), 1726 (s), 1711 (s), 1663 (s), 1620 (w), 1598 (w), 1574 (w), 1523 (w), 1502 (w), 1488 (m), 1460 (m), 1416 (m), 1383 (s), 1346 (s), 1305 (s), 1266 (m), 1236 (m), 1209 (w), 1196 (w), 1164 (m), 1145 (m), 1126 (m), 1034 (s), 972 (s), 925 (m), 905 (m), 860 (w), 811 (w), 761 (s), 753 (s), 728 (m), 702 (w), 688 (m), 667 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.76 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.09-1.35 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.78-1.89 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.14-2.27 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.11-5.22 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.48 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 1 H, CH_{aryl}), 7.56 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.63 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 9.73 (s, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 9.93 (s, 2 H, 2 × CH_{perylene}) ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 325.8 (0.83), 386.6 (0.57), 408.2 (0.71), 605.6 (0.18) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 408.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 477.3 (0.89), 509.4 (0.53), 544.1 (0.64), 730.7 (1.00) nm.

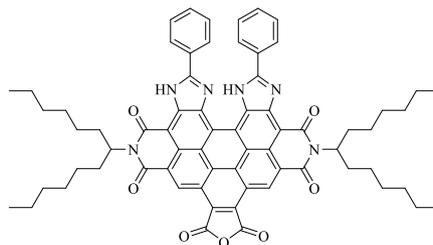
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 408.0 nm, $E_{408.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.7061, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): <0.01.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1021.5 (26) [M + H]⁺, 840.4 (49), 658.2 (100), 511.2 (40), 439.2 (29), 154.2 (60), 55.1 (75).

HRMS (C₆₂H₆₃N₅O₉): Ber. m/z : 1021.4626; $\Delta = -0.0001$
 Gef. m/z : 1021.4627.

4.2.1.20 *S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylen 48*



8,15-Bis-(1-hexylheptyl)phenanthra[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'ef'*]-2,5-diphenyl-1,6,10,15-tetrahydroimidazo[4,5-*h*:4'5'-*h'*]diisochinolin-7,9,14,16-tetraon (**34**) (0.450 g, 0.456 mmol) und Maleinsäureanhydrid (75.0 g) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. *p*-Chloranil (0.224 g, 0.912 mmol) wird hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.056 g, 0.228 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (400 mL) gegeben, 1 h bei RT gerührt und anschließend über Nacht altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Der Farbstoff wird zur Abtrennung von Eduktresten mit CHCl₃ über Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt und anschließend mit CHCl₃/HOAc 20:1 als breite violette, intensiv orange fluoreszierende Bande eluiert. Das Produkt wird aus Eisessig mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.178 g (0.165 mmol, 36.1%) violetter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.37.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3376 (w), 3070 (vw), 2952 (m), 2922 (m), 2854 (m), 2360 (w), 2216 (vw), 2155 (vw), 1840 (w), 1770 (m), 1702 (s), 1661 (m), 1645 (s), 1629 (s), 1567 (m), 1546 (m), 1532 (m), 1482 (m), 1457 (s), 1420 (s), 1404 (s), 1376 (m), 1349 (m), 1313 (s), 1289 (s), 1237 (s), 1184 (vs), 1153 (s), 1116 (s), 1068 (m), 1048 (m), 1026 (m), 978 (m), 961 (m), 934 (m), 905 (m), 870 (m), 813 (s), 776 (s), 770 (m), 758 (s), 708 (s), 686 (vs) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.76-0.92 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.17-1.57 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 2.10-2.19 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.40-2.58 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.31-5.46 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.34-8.02 (m, 6 H, 6 \times CH_{aryl}), 8.15-8.63 (m, 4 H, 4 \times CH_{aryl}), 10.28 (s br., 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperlylen}}$), 12.44 (s br., 2 H, 2 \times NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 13.1, 20.5, 21.6, 26.3, 28.3, 28.7, 30.4, 30.8, 31.5, 124.5, 127.7, 128.1, 128.9, 161.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 300.0 (1.00), 528.2 (0.95), 568.8 (0.69) nm.

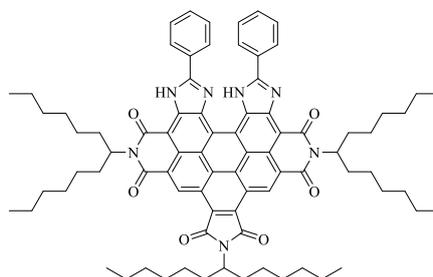
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 528.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 580.9 (1.00), 628.7 (0.42) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 528.0 nm, $E_{528.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0442, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.24.

MS (FAB^+): m/z (%): 1128.5 (6), 1114.5 (1), 1082.4 (1) [$M + 2\text{H}$] $^+$, 717.7 (2), 646.8 (2).

4.2.1.21 *S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimid 49*



S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylen 48 (0.070 g, 0.065 mmol) und 1-Hexylheptylamin (0.052 g, 0.259 mmol) werden in einem Gemisch aus Imidazol (3.00 g) und Toluol (1.0 mL) 5 h bei 140 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure (30 mL) abgebrochen und der Ansatz 16 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt, mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, in CHCl₃ aufgenommen, gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit CHCl₃ über Kieselgel unter Lichtausschluss. Das Produkt wird als erste violette, leuchtend orange fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.037 g (0.029 mmol, 45.3%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.60.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3385 (w), 2954 (m), 2923 (s), 2855 (m), 2360 (w), 1760 (w), 1706 (vs), 1644 (s), 1632 (m), 1568 (w), 1547 (w), 1530 (w), 1483 (w), 1457 (s), 1400 (s), 1349 (s), 1315 (s),

1234 (m), 1201 (m), 1118 (m), 1027 (w), 941 (m), 917 (w), 888 (m), 813 (m), 770 (m), 761 (m), 723 (m), 705 (m), 691 (s), 684 (s), 668 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.78-0.87 (m, 18 H, $6 \times \text{CH}_3$), 1.17-1.59 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.94 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.97-2.15 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.31-2.61 (m, 6 H, $3 \times \beta\text{-CH}_2$), 4.51 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 10.2$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 1 H, NCH), 5.27-5.50 (m, 2 H, $2 \times$ NCH), 7.33-7.49 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.52-7.61 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.68 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.79 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.18-8.29 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.31-8.49 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 10.69 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 12.34 (s, 2 H, $2 \times \text{NH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 27.3, 29.1, 29.3, 29.5, 29.7, 31.8, 31.9, 32.5, 32.8, 52.9, 55.2, 126.0, 126.1, 127.5, 128.5, 128.7, 128.9, 129.8, 131.3, 132.4, 152.9, 168.8 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 313.0 (113300), 420.6 (130900), 442.4 (78200), 529.6 (145000), 566.2 (169400) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 530.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 581.0 (1.00), 630.4 (0.50) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

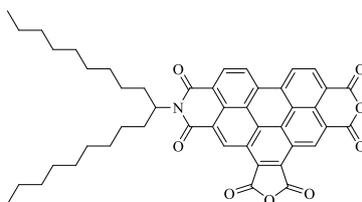
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 530.0$ nm, $E_{530.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0369$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.55.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1263 (60) $[M + \text{H}]^+$, 1262.0 (26) $[M]^+$, 898.2 (22), 742.8 (29), 716.9 (95), 700.9 (17), 633.9 (8).

HRMS (C₈₂H₉₆N₇O₆): Ber. *m/z*: 1262.7422; Δ = 0.0036
 Gef. *m/z*: 1262.7386.

C₈₁H₉₅N₇O₆ (1262.7): Ber. C 77.05 H 7.58 N 7.77;
 Gef. C 77.33 H 7.64 N 7.44.

4.2.1.22 10-(1-Nonyldecyl)-1*H*-furo[3',4':4,5]isochromeno[4',5',6':7,8,9]pyreno[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,5,7,9,11(10*H*)-hexaon (50)



2,9-Bis-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (33) (0.679 g, 1.03 mmol) und Maleinsäureanhydrid (60.0 g) werden unter Rühren auf 105 °C erhitzt, bis eine homogene Mischung vorliegt. Anschließend wird *p*-Chloranil (0.508 g, 2.06 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.127 g, 0.516 mmol) hinzugegeben. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M HCl (300 mL) gegeben, 1 h bei RT gerührt und 2 h altern gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel zunächst mit CHCl₃, dann mit CHCl₃/HOAc 50:1 und schließlich mit CHCl₃/HOAc 20:1. Das Produkt wird als zweite, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert. Zur Abtrennung von restlichem Edukt wird ein weiteres Mal chromatographiert über Kieselgel mit Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12. Das Produkt wird hierbei als zweite, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃

mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.552 g (0.734 mmol, 71.1%) ockerfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.49.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3477 (w), 3088 (w), 2923 (s), 2853 (m), 1847 (w), 1778 (s), 1735 (s), 1705 (s), 1661 (s), 1625 (s), 1596 (s), 1486 (w), 1456 (m), 1414 (s), 1364 (s), 1326 (s), 1312 (s), 1293 (s), 1276 (s), 1256 (s), 1219 (s), 1174 (s), 1158 (s), 1121 (m), 1080 (m), 1017 (s), 912 (m), 846 (m), 808 (vs), 754 (m), 743 (s), 721 (m), 672 (m), 656 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.12-1.38 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.89-2.01 (m, 2 H, β-CH₂), 2.26-2.38 (m, 2 H, β-CH₂), 5.29 (m, 1 H, α-CH₂), 9.17-9.38 (m, 2 H, CH_{perylene}), 9.46-9.61 (m, 2 H, CH_{perylene}), 10.23-10.39 (m, 2 H, CH_{perylene}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.0, 29.2, 29.5, 31.8, 32.3, 55.6, 161.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 329.4 (0.72), 435.4 (0.81), 464.0 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 435.0 nm): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 473.6 (1.00), 506.4 (0.58), 542.0 (0.17) nm.

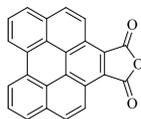
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 435.0 \text{ nm}$, $E_{435.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0318$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.21.

MS (FAB⁺): m/z (%): 751.5 (20) [$M + H$]⁺, 681.4 (5), 624.2 (3), 497.9 (5), 486.9 (100), 415.0 (46), 343.1 (12), 266.3 (24), 168.2 (3), 139.2 (9), 125.2 (22), 111.2 (44), 97.2 (85), 83.2 (98).

HRMS (C₄₇H₄₅NO₈): Ber. m/z : 751.3145; $\Delta = -0.0004$

Gef. m/z : 751.3149.

4.2.2 Synthesen von Coronenderivaten und -vorstufen**4.2.2.1 Naphtho[2',1',8':3,4,5]pyreno[1,2-c]furan-1,3-dion^[79]**

Perylen (0.400 g, 1.59 mmol) und Maleinsäureanhydrid (133 g) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. *p*-Chloranil (0.780 g, 3.17 mmol) wird hinzugegeben und der Ansatz 2 h bei 190 °C gerührt. Der noch warme Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (400 mL) gegeben und 30 min bei RT gerührt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt, mehrfach mit heißem Toluol und siedendem CHCl₃ gewaschen und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.437 g (1.37 mmol, 86.1 %) rot-brauner Feststoff.

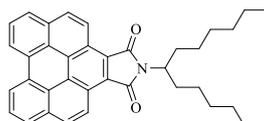
Schmelzpunkt: > 300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1832 (m), 1817 (m), 1795 (m), 1762 (vs), 1601 (w), 1583 (w), 1529 (w), 1504 (w), 1487 (w), 1446 (vw), 1421 (vw), 1390 (w), 1342 (w), 1327 (m), 1290 (s), 1251 (w), 1223 (m), 1214 (m), 1202 (w), 1180 (s), 1155 (w), 1146 (m), 1091 (w), 998 (w), 943 (vw), 922 (m), 910 (s), 828 (vs), 820 (m), 793 (m), 776 (w), 766 (s), 742 (m), 730 (m), 659 (m) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%): 346.1 (92) [M]⁺, 274.10 (100), 246.1 (2), 173.1 (4), 137.0 (56), 124.2 (4), 44.1 (4).

HRMS (C₂₄H₁₀O₃): Ber. m/z : 346.0630; $\Delta = 0.0026$
 Gef. m/z : 346.0614.

4.2.2.2 2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-perylene[1,12-*efg*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (52)



Naphtho[2',1',8':3,4,5]pyreno[1,2-*c*]furan-1,3-dion (0.400 g, 1.15 mmol) und 1-Hexylheptylamin (0.724 g, 3.63 mmol) werden in Chinolin (3.0 mL) 18 h bei 160 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, anschließend in CHCl₃ aufgenommen und gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und dann säulenchromatographisch über Kieselgel mit Isohexan/EtOAc 6:1 aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei als zweite, intensiv fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.245 g (0.464 mmol, 40.2 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 197 °C (Lit^[127]: 186-188 °C).

R_f (Kieselgel, Isohexan/EtOAc 6:1) = 0.67.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3043 (vw), 2953 (m), 2923 (m), 2853 (m), 1919 (vw), 1750 (m), 1695 (vs), 1618 (w), 1601 (w), 1584 (w), 1530 (w); 1514 (vw), 1503 (vw), 1484 (vw), 1466 (w), 1438 (w), 1410 (w), 1393 (m), 1355 (s), 1308 (m), 1231 (w), 1209 (w), 1193 (w), 1152 (w), 1134 (m), 1081 (m), 1064 (m), 989 (w), 928 (w), 902 (w), 893 (w), 875 (w), 829 (vs), 797 (vw), 769 (m), 761 (s), 753 (s), 723 (m), 660 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.85 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.23-1.48 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.92 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.32 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.42 (tt, $^3J(\text{H,H})$ = 10.1 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5.2 Hz, 1 H, NCH), 8.16 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 8.29 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.6 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.12 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.33 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 29.1, 31.7, 32.9, 52.4, 121.9, 123.2, 123.8, 124.6, 125.1, 130.4, 130.5, 132.5, 170.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 325.0 (27200), 339.4 (57900), 361.0 (22800), 390.4 (17800), 453.0 (5200), 478.4 (6900) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 453.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 518.2 (1.00) nm.

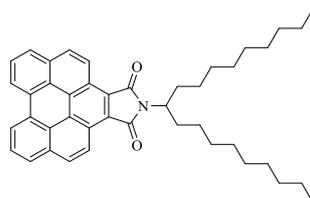
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 453.0 nm, $E_{453 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0055, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.27.

MS (DEP/EI): m/z (%): 527.5 (100) $[M]^+$, 442.4 (10), 371.2 (4), 358.2 (73), 345.2 (23), 274.2 (16), 179.1 (4), 55.0 (5).

HRMS (C₃₇H₃₇NO₂): Ber. m/z : 527.2824; Δ = 0.0003
 Gef. m/z : 527.2821.

4.2.2.3 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-perylene[1,12-*efg*]isoindol-1,3(2*H*)-dion



Naphtho[2',1',8':3,4,5]pyreno[1,2-*c*]furan-1,3-dion (0.786 g, 2.27 mmol) und 1-Nonyldecylamin (2.03 g, 7.14 mmol) werden in Chinolin (5.0 mL) 18 h bei 160 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, anschließend in CHCl₃ aufgenommen und gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und dann säulenchromatographisch über Kieselgel mit Isohexan/EtOAc 6:1 aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei als zweite, intensiv fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.425 g (0.694 mmol, 30.6 %) orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: 133 °C.

R_f (Kieselgel, Isohexan/EtOAc 6:1) = 0.73.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052 (vw), 2921 (m), 2852 (m), 1920 (vw), 1796 (vw), 1749 (m), 1692 (vs), 1616 (w), 1600 (w), 1584 (w), 1530 (w), 1502 (vw), 1484 (vw), 1464 (w), 1438 (w), 1409 (w), 1392 (m), 1356 (s), 1310 (m), 1210 (w), 1183 (w), 1151 (w), 1081 (w), 1051 (w), 989 (vw), 962 (vw), 927 (w), 902 (w), 872 (w), 844 (w), 828 (vs), 798 (w), 791 (w), 762 (m), 752 (s), 721 (m), 660 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.15-1.50 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.93 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24-2.32 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.40 (tt, $^3J(\text{H,H})$ = 10.1 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5.3 Hz, 1 H, NCH), 7.96 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 8.06 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 16.7 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 8.80 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.10 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 31.8, 31.9, 32.9, 52.3, 121.5, 122.9, 123.4, 124.3, 124.5, 127.1, 127.3, 127.4, 130.0, 130.0, 132.1, 170.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 324.8 (26000), 339.6 (56700), 361.0 (21900), 390.6 (16900), 453.0 (4600), 479.4 (6400) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 453.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 516.9 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

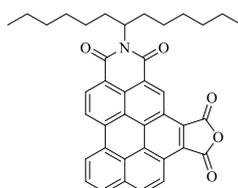
(CHCl_3 , λ_{exc} = 453.0 nm, $E_{453 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0037, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.29.

MS (DEP/ED): m/z (%): 611.3 (100) $[\text{M}]^+$, 484.1 (15), 371.0 (4), 358.0 (94), 345.0 (32), 274.1 (19), 179.1 (3), 137.2 (9), 43.1 (7).

HRMS (C₄₃H₄₉NO₂): Ber. *m/z*: 611.3763; $\Delta = 0.0001$
 Gef. *m/z*: 611.3762.

C₄₃H₄₉NO₂ (611.9): Ber. C 84.41 H 8.07 N 2.29;
 Gef. C 84.56 H 8.04 N 2.31.

4.2.2.4 2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[8,9]furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,11,13(2*H*)-tetraon^[85cl] (56)



2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (**55**) (0.603 g, 1.20 mmol) und Maleinsäureanhydrid (100 g, 1.02 mol) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. Anschließend wird *p*-Chloranil (0.589 g, 2.39 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.147 g, 0.599 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (300 mL) gegeben, 1 h bei RT gerührt und anschließend 1 h altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ zur Abtrennung von Eduktresten und anschließend mit CHCl₃/HOAc 20:1. Das Produkt wird dabei als intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert. Der Farbstoff wird in CHCl₃ aufkonzentriert und mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.646 g (1.08 mmol, 90.3%) orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[85c]: 344-348 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.75.

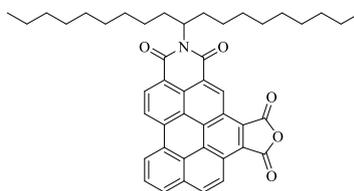
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.84 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.22-1.49 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.96-2.03 (m, 2 H, β-CH₂), 2.32-2.41 (m, 2 H, β-CH₂), 5.27-5.36 (m, 1 H, NCH), 8.35 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.43 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.50 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.04-9.16 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylen}), 9.23-9.28 (m, 2H, 2 × CH_{benzoperylen}), 10.02 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}) ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 597.2 (20) [M]⁺, 580.2 (3), 454.0 (1), 428.0 (5), 415.0 (100), 398.0 (6), 343.0 (27), 299.1 (7), 261.1 (1), 157.7 (3), 83.2 (2), 55.1 (7).

HRMS (C₃₉H₃₅NO₅): Ber. *m/z*: 597.2515; Δ = -0.0001

Gef. *m/z*: 597.2516.

4.2.2.5 2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[8,9]furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,11,13(2*H*)-tetraon (64)



2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[10,5]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3(2*H*)-dion (63) (0.600 g, 1.02 mmol) und Maleinsäureanhydrid (100 g) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. *p*-Chloranil (0.502 g, 2.04 mmol) wird hinzugegeben und der

Ansatz 7 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.125 g, 0.510 mmol) hinzugegeben. Der noch warme Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (400 mL) gegeben, 1 h bei RT gerührt und anschließend 2 h altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ zur Abtrennung von Eduktresten und anschließend mit CHCl₃/HOAc 20:1. Das Produkt wird aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.680 g (1.00 mmol, 97.7 %) brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

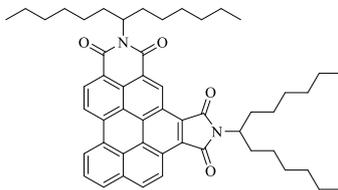
R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.80.

¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.84 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.57 (m, 28 H, 14 × CH₂), 2.04-2.13 (m, 2 H, β-CH₂), 2.36-2.45 (m, 2 H, β-CH₂), 5.33 (tt, ³J(H,H) = 9.0 Hz, ³J(H,H) = 5.9 Hz, 1 H, NCH), 8.14 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.26 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.34 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.63 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.92-9.07 (m, 3 H, 3 × CH_{benzoperylen}), 9.53 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}) ppm.

MS (DEP/EI): *m/z* (%): 681.64 (57) [M]⁺, 664.6 (6), 554.4 (4), 510.2 (3), 428.2 (7), 416.2 (100), 343.2 (34), 299.2 (4), 43.0 (4).

HRMS (C₄₅H₄₇NO₅): Ber. *m/z*: 681.3454; Δ = 0.00017
 Gef. *m/z*: 681.3433.

4.2.2.6 2,12-Di(1-hexylheptyl)benzo[8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def]isochinolin-1,3,11,13(2*H*,12*H*)-tetraon^[85c] (57)



2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-benzo[8,9]furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,11,13(2*H*)-tetraon (**56**) (0.600 g, 1.00 mmol), 1-Hexylheptylamin (0.300 g, 1.51 mmol) und Imidazol (3.00 g) werden mit Toluol (1 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals gegen CHCl₃ ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch mit CHCl₃/Isohexan 1:1 über Kieselgel. Das Produkt wird hierbei als zweite, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.510 g (0.655 mmol, 65.2 %) orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[85c]: 320-325 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform/Isohexan 1:1) = 0.78.

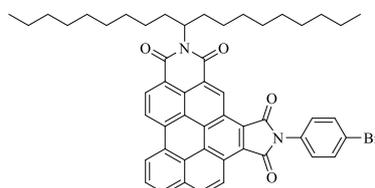
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.84 (t, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.21-1.47 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.85-1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 1.92-1.99 (m, 2 H, β -CH₂), 2.24-2.32 (m, 2 H, β -CH₂), 2.32-2.42 (m, 2 H, β -CH₂), 4.40-4.47 (m, 1 H, NCH), 5.27-5.37 (m, 1 H, NCH), 8.21 (t, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1 H,

$\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$, 8.36 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 8.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 8.97-9.06 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.11-9.16 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.34 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.33-10.39 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 778.6 (65) $[M]^+$, 596.1 (100), 511.0 (30), 441.0 (10), 427.0 (87), 415.0 (44), 397.0 (15), 313.0 (3), 213.9 (2), 83.1 (4), 69.1 (11), 55.1 (19).

HRMS ($\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 778.4710; $\Delta = 0.0002$
 Gef. m/z : 778.4708.

4.2.2.7 12-(4-Bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)benzo[8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def]isochinolin-1,3,11,13(2H,12H)-tetraon (65)



2-(1-Nonyldecyl)-1*H*-benzo[8,9]furo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,11,13(2*H*)-tetraon (**64**) (0.400 g, 0.587 mmol), 4-Bromanilin (0.605 g, 3.52 mmol) und Imidazol (3.00 g) werden mit Toluol (1.0 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals gegen CHCl_3 ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch mit CHCl_3 /Isohexan 2:1 über Kieselgel. Das Produkt wird hierbei als zweite, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl_3 mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.362 g (0.433 mmol, 73.8%) orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: 207 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Isohexan 2:1) = 0.59.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3080 (vw), 2953 (m), 2921 (s), 2853 (m), 1939 (vw), 1766 (w), 1751 (m), 1698 (vs), 1658 (s), 1624 (w), 1603 (m), 1583 (w), 1530 (w), 1490 (m), 1465 (m), 1421 (w), 1391 (m), 1355 (vs), 1322 (s), 1289 (m), 1246 (m), 1222 (w), 1208 (m), 1193 (m), 1153 (m), 1119 (m), 1072 (m), 1010 (m), 929 (w), 902 (w), 876 (w), 829 (vs), 810 (m), 791 (w), 763 (s), 751 (s), 722 (m), 660 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.83-0.87 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.21-1.45 (m, 28 H, 14 × CH₂), 2.03-2.11 (m, 2 H, β -CH₂), 2.27-2.34 (m, 2 H, β -CH₂), 5.22 (tt, ³J(H,H) = 8.5 Hz, ³J(H,H) = 6.2 Hz, 1 H, NCH), 7.61 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 7.61-7.66 (m, 1 H, CH_{perylene}), 7.78 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 7.82 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 7.89 (d, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.26 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.29 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.37 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.51-8.60 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.23 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.7, 27.4, 29.4, 29.7, 31.9, 32.4, 32.5, 54.7, 120.6, 120.8, 121.0, 121.9, 122.4, 122.8, 123.0, 124.0, 124.3, 124.6, 125.9, 126.3, 127.3, 127.8, 128.1, 129.4, 130.4, 130.9, 131.4, 132.4, 132.7, 166.1, 166.6 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 327.4 (16400), 351.6 (27400), 368.0 (52500), 416.0 (18800), 439.0 (27700), 481.2 (7400) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, 439.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 502.2 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

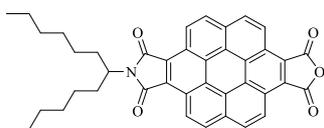
(CHCl₃, λ_{exc} = 439.0 nm, E_{439 nm / 1 cm} = 0.0155, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.21.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 835.9 (20) [M + H]⁺, 833.9 (12) [M - H]⁺, 583.5 (17), 571.5 (100), 569.4 (95), 491.5 (15), 415.4 (13), 344.4 (24), 343.4 (14), 299.4 (14), 286.4 (9), 248.4 (4), 41.1 (8).

HRMS (C₅₁H₅₁BrNO₄): Ber. *m/z*: 834.3032; Δ = 0.0014
 Gef. *m/z*: 834.3018.

C₅₁H₅₁BrN₂O₄ (835.9): Ber. C 73.28 H 6.15 N 3.35 Br 9.56;
 Gef. C 73.34 H 6.14 N 3.38 Br 9.37.

4.2.2.8 11-(1-Hexylheptyl)-3*H*-isobenzofuro[4',5'6',7':6,7]perylene[1,12-*efg*]isoindol-3,5,10,12(11*H*)-tetraon (53)



2-(1-Hexylheptyl)-1*H*-perylene[1,12-*efg*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (**52**) (0.480 g, 0.910 mmol) und Maleinsäureanhydrid (90.0 g) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. *p*-Chloranil (0.447 g, 1.82 mmol) wird hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.112 g, 0.455 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (400 mL) gegeben, 1 h bei RT gerührt und anschließend 2 h altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank

getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl_3 zur Abtrennung von Eduktresten und anschließend mit $\text{CHCl}_3/\text{HOAc}$ 20:1. Das Produkt wird aus Eisessig mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.182 g (0.293, 32.2%) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: $> 300\text{ }^\circ\text{C}$.

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.75.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (w), 2925 (w), 2852 (w), 1835 (w), 1761 (s), 1698 (s), 1618 (w), 1555 (w), 1502 (w), 1466 (w), 1392 (m), 1365 (m), 1352 (m), 1332 (m), 1295 (m), 1239 (w), 1184 (m), 1145 (m), 1096 (w), 979 (m), 942 (w), 900 (m), 855 (vs), 834 (w), 795 (m), 786 (m), 771 (w), 756 (w), 741 (m), 733 (m), 657 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , $27\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): $\delta = 0.84$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1\text{ Hz}$, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.24-1.65 (m, 16 H, $4 \times \text{CH}_2$), 1.93-2.03 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.34-2.43 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.57 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 10.1\text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 5.2\text{ Hz}$, 1 H, NCH), 9.11 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5\text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Coronen}}$), 9.13 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6\text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Coronen}}$), 9.84 ($^3J(\text{H,H}) = 8.5\text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Coronen}}$), 10.24 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6\text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Coronen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , $27\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): $\delta = 14.1, 22.7, 27.1, 29.4, 29.7, 31.9, 33.0, 124.3, 129.6, 130.1$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 339.8 (1.00), 429.0 (0.08), 456.0 (0.09), 485.2 (0.20) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 456.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 490.3 (1.00), 524.9 (0.39), 563.5 (0.10) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

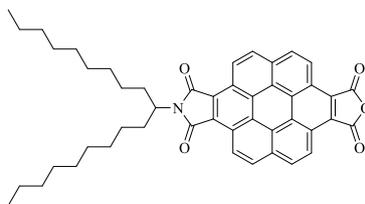
(CHCl₃, λ_{exc} = 456.0 nm, E_{456 nm / 1 cm} = 0.0019, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.41.

MS (DEP/EI): m/z (%): 621.3 (30) [M]⁺, 536.0 (44), 466.0 (3), 452.0 (100), 439.0 (17), 397.0 (6), 367.0 (12), 323.0 (3), 296.0 (13), 190.1 (4), 148.1 (9), 69.1 (4), 55.1 (9), 44.1 (14).

HRMS (C₄₁H₃₅NO₅): Ber. m/z: 621.2515; Δ = 0.0001

Gef. m/z: 621.2514.

4.2.2.9 11-(1-Nonyldecyl)-3H-isobenzofuro[4',5',6',7':6,7]perylene[1,12-efg]isoindol-3,5,10,12(11H)-tetraon (60)



2-(1-Nonyldecyl)-1H-perylene[1,12-efg]isoindol-1,3(2H)-dion (0.400 g, 0.654 mmol) und Maleinsäureanhydrid (65.0 g) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. *p*-Chloranil (0.321 g, 1.31 mmol) wird hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 190 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.080 g, 0.326 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (400 mL) gegeben, 1 h bei RT gerührt und anschließend 2 h altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank

getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl_3 zur Abtrennung von Eduktresten und anschließend mit $\text{CHCl}_3/\text{HOAc}$ 20:1. Das Produkt wird aus Eisessig mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.306 g (0.433, 66.3 %) brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.88.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2853 (m), 1941 (vw), 1836 (m), 1759 (vs), 1697 (vs), 1618 (w), 1555 (w), 1501 (m), 1465 (w), 1409 (w), 1392 (m), 1363 (s), 1350 (s), 1331 (s), 1294 (m), 1236 (m), 1215 (w), 1184 (s), 1144 (m), 1090 (m), 969 (w), 900 (s), 854 (vs), 833 (m), 796 (m), 785 (m), 769 (m), 754 (m), 741 (m), 733 (s), 680 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.84 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20-1.70 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 2.04-2.13 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.45-2.53 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.63 (tt, $^3J(\text{H,H})$ = 10.1 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5.2 Hz, 1 H, NCH), 8.32 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$), 8.57 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$), 8.82 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$), 9.84 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 14.1, 22.7, 27.1, 29.4, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 32.9, 53.0, 119.0, 121.0, 122.7, 122.8, 122.9, 123.2, 123.8, 125.1, 125.4, 128.7, 129.8, 162.9, 169.9 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 340.0 (1.00), 407.8 (0.67), 429.4 (0.08), 455.6 (0.09), 485.6 (0.19) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 456.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 490.3 (1.00), 523.9 (0.38) nm.

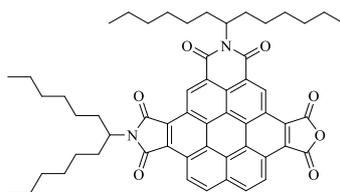
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 456.0 nm, E_{456 nm / 1 cm} = 0.0044, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.42.

MS (DEP/EI): m/z (%): 705.6 (37) [M]⁺, 578.4 (34), 466.2 (3), 452.2 (100), 439.2 (21), 367.2 (11), 296.2 (6), 148.0 (2), 83.1 (4), 43.0 (11).

HRMS (C₄₇H₄₇NO₅): Ber. m/z: 705.3454; Δ = 0.0008
 Gef. m/z: 705.3446.

4.2.2.10 2,13-Di(1-hexylheptyl)benzo[6,7]furo[3',4':4,5]pyrrolo[3',4':10,11]perylene[2,1,12-defg]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2H,13H)-hexaon (58)



2,12-Di(1-Hexylheptyl)benzo[8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def]isochinolin-1,3,11,13(2H,12H)-tetraon (**57**) (0.400 g, 0.513 mmol) und Maleinsäureanhydrid (50.0 g, 0.510 mol) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. Anschließend wird *p*-Chloranil (0.252 g, 1.03 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 190 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.063 g, 0.257 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (400 mL) gegeben, 3 h bei RT gerührt und anschließend 1 h altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank

getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl_3 zur Abtrennung von Eduktresten und anschließend mit $\text{CHCl}_3/\text{HOAc}$ 20:1. Zur Abtrennung von Nebenprodukten wird der Farbstoff ein weiteres Mal über Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 40:1 als Eluent. Das Produkt wird dabei als intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert. Der Farbstoff wird aus Eisessig mit einer Mischung aus Wasser und Methanol (1:1) gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.103 g (0.118 mmol, 23.0%) ockerfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.86.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2924 (m), 2855 (m), 1842 (vw), 1763 (w), 1705 (vs), 1664 (s), 1603 (m), 1501 (w), 1445 (m), 1396 (s), 1368 (vs), 1313 (s), 1283 (m), 1241 (m), 1191 (m), 1170 (m), 1115 (w), 1083 (w), 941 (w), 910 (w), 857 (m), 840 (m), 812 (m), 774 (m), 751 (m), 724 (m), 664 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.78-0.92 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.17-1.59 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.93-2.03 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.05-2.15 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.36-2.45 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.46-2.57 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.52-4.65 (m, 1 H, NCH), 5.41-5.54 (m, 1 H, NCH), 9.12-9.31 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{coronen}}$), 9.76-9.94 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{coronen}}$), 10.21-10.36 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{coronen}}$), 10.64 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{coronen}}$), 11.14 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{coronen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 26.9, 27.1, 29.1, 29.3, 29.3, 29.7, 31.8, 31.8, 31.9, 32.5, 32.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 368.8 (1.00), 431.6 (0.14), 456.8 (0.11), 490.0 (0.07) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 457.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 491.9 (1.00), 526.4 (0.64), 566.6 (0.32) nm.

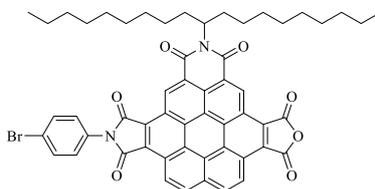
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 457.0 nm, $E_{457 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0017, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.07.

MS (FAB⁻): m/z (%): 872.0 (7) [M]⁻, 802.0 (2), 612.7 (3).

HRMS (C₅₆H₆₀N₂O₇): Ber. m/z : 872.4401; Δ = -0.0031
Gef. m/z : 872.4432.

4.2.2.11 13-(4-Bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)benzo[6,7]furo[3',4':4,5]pyrrolo-[3',4':10,11]perylene[2,1,12-defg]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2H,13H)-hexaon (66)



12-(4-Bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)benzo[8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno[2,1,10-def]isochinolin-1,3,11,13(2H,12H)-tetraon (**65**) (1.05 g, 1.26 mmol) und Maleinsäureanhydrid (125 g) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. *p*-Chloranil (0.618 g, 2.51 mmol) wird hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 190 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.154 g, 0.628 mmol)

hinzugegeben. Der Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (400 mL) gegeben, 3 h bei RT gerührt und anschließend 2 h altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl_3 zur Abtrennung von Eduktresten und anschließend mit $\text{CHCl}_3/\text{HOAc}$ 20:1. Das Produkt wird aus Eisessig mit einer Mischung aus Wasser und Methanol (1:1) gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.173 g (0.186 mmol, 14.8%) ockerfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 40:1) = 0.58.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924 (m), 2854 (w), 1770 (w), 1713 (s), 1661 (m), 1602 (m), 1492 (m), 1444 (m), 1377 (vs), 1317 (m), 1244 (m), 1200 (m), 1200 (m), 1177 (m), 1160 (m), 1120 (m), 1089 (m), 1074 (m), 1012 (m), 939 (w), 857 (m), 840 (m), 811 (m), 773 (m), 766 (m), 753 (m), 720 (m), 657 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 368.8 (1.00), 432.6 (0.21), 456.2 (0.18), 491.0 (0.15) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 456.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 498.4 (1.00), 527.9 (0.95) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 456.0 nm, $E_{456 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0046, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.02.

MS (FAB⁻): m/z (%): 930.9 [$M + 2 H$]⁻, 928.9 [M]⁻, 860.0.

HRMS (C₅₅H₄₉BrN₂O₇): Ber. m/z : 928.2723; $\Delta = 0.0095$

Gef. m/z : 928.2628.

4.2.2.12 4,11-Di(1-hexylheptyl)perylene[1,12-*efg*:6,7-*e'f'g'*]diisoindol-3,5,10,12(4*H*,1*H*)-tetraon (54)



11-(1-Hexylheptyl)-3*H*-isobenzofuro[4',5'6',7':6,7]perylene[1,12-*efg*]isoindol-3,5,10,12(11*H*)-tetraon (**53**) (0.090 g, 0.145 mmol), 1-Hexylheptylamin (0.115 g, 0.579 mmol) und Imidazol (3.00 g) werden mit Toluol (1 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals gegen CHCl₃ ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch mit Isohexan/CHCl₃ 2:1 über Kieselgel. Das Produkt wird hierbei als zweite, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.038 g (0.047 mmol, 32.7%) orange-gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Isohexan 1:2) = 0.31.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3441 (vw), 2952 (m), 1922 (m), 2855 (m), 1932 (w), 1820 (vw), 1756 (m), 1694 (vs), 1618 (w), 1557 (w), 1498 (w), 1465 (w), 1408 (w), 1390 (m), 1356 (vs), 1329 (m), 1320 (s), 1312 (m), 1208 (w), 1157 (w), 1144 (w), 1078 (m), 1028 (w), 898 (vw), 850 (s), 796 (m), 753 (m), 723 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.88 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.31-1.64 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 2.01-2.09 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.40-2.49 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 4.53-4.60 (tt, $^3J(\text{H,H})$ = 9.7 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5.4 Hz, 2 H, 2 \times NCH), 8.61 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{coronen}}$), 9.69 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{coronen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.7, 27.1, 29.2, 29.7, 30.2, 31.4, 31.9, 32.9, 52.6, 119.1, 119.3, 122.0, 122.8, 123.6, 124.5, 128.0, 129.1, 170.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 342.6 (121400), 429.2 (8300), 455.2 (11000), 486.4 (20100) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 455.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 490.4 (1.00), 523.4 (0.37), 564.0 (0.08) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

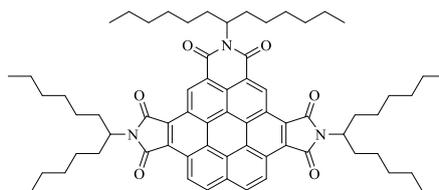
(CHCl_3 , λ_{exc} = 455.0 nm, $E_{455 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0024, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.42.

MS (DEP/EI): m/z (%): 1493.0 (1) $[\text{M} + 2\text{H}]^+$, 1492.1 (1), $[\text{M} + \text{H}]^+$, 1225.0 (1), 1074.3 (1), 943.0 (1), 596.9 (2).

HRMS (C₅₄H₆₂N₂O₄): Ber. *m/z*: 802.4710; $\Delta = -0.0002$
 Gef. *m/z*: 802.4712.

C₅₄H₆₂N₂O₄ (803.1): Ber. C 80.76 H 7.78 N 3.49;
 Gef. C 80.55 H 7.78 N 3.44.

4.2.2.13 2,6,13-Tris(1-hexylheptyl)-1*H*-benzo[6,7]dipyrrolo[3',4':4,5;3'',4'':10,11]perylene[2,1,12-*defg*]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2*H*,6*H*,13*H*)-hexaon (59)



2,13-Di(1-hexylheptyl)benzo[6,7]furo[3',4':4,5]pyrrolo[3',4':10,11]perylene[2,1,12-*defg*]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2*H*,13*H*)-hexaon (**58**) (0.034 g, 0.039 mmol), 1-Hexylheptylamin (0.031 g, 0.156 mmol) und Imidazol (2.00 g) werden mit Toluol (1.0 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals gegen CHCl₃ ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss mit Isohexan/CHCl₃ 3:2 über Kieselgel. Das Produkt wird hierbei als zweite, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert. Das Laufmittelgemisch wird im Grobvakuum entfernt und der Farbstoff anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.020 g (0.019 mmol, 48.7%) bräunlich-gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 94 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Isohexan 2:3) = 0.67.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (vw), 2954 (m), 2921 (s), 2853 (m), 1880 (vw), 1761 (m), 1702 (vs), 1666 (s), 1619 (w), 1593 (w), 1498 (w), 1461 (m), 1447 (m), 1408 (m), 1393 (m), 1365 (vs), 1357 (vs), 1311 (vs), 1269 (m), 1241 (m), 1217 (m), 1181 (m), 1146 (w), 1093 (m), 944 (m), 889 (w), 859 (m), 812 (m), 796 (m), 774 (s), 749 (m), 723 (m), 678 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 0.87 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.16-1.58 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 1.94-2.02 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.02-2.10 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.36-2.45 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.48-2.57 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.56 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 10.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 5.49 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.4$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 1 H, NCH), 9.08 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$), 10.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 29.1, 29.3, 29.3, 29.7, 30.0, 30.2, 31.7, 31.8, 31.9, 32.5, 32.8, 53.3, 55.6, 124.4, 126.4, 128.4, 169.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 370.6 (1.00), 461.6 (0.04), 493.2 (0.03) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 462.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 494.8 (1.00), 510.6 (0.58), 529.0 (0.84), 566.5 (0.39) nm.

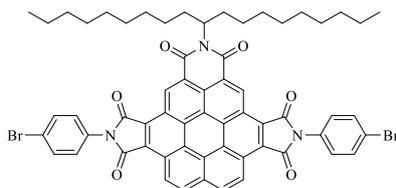
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 462.0$ nm, $E_{462.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0027$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.11.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1055.1 (11) [*M* + H]⁺, 872.9 (20), 663.8 (44), 647.8 (26), 465.4 (2), 261.5 (2), 69.2 (100).

HRMS (C₆₉H₈₈N₃O₆): Ber. *m/z*: 1054.6673; Δ = -0.0008
 Gef. *m/z*: 1054.6681.

4.2.2.14 6,13-Bis(4-bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)-1*H*-benzo[6,7]dipyrrolo[3',4':4,5;3'',4'':10,11]perylene[2,1,12-*defg*]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2*H*,6*H*,13*H*)-hexaon (67)



13-(4-Bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)benzo[6,7]furo[3',4':4,5]pyrrolo[3',4':10,11]-perylene[2,1,12-*defg*]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2*H*,13*H*)-hexaon (**66**) (0.060 g, 0.065 mmol), 4-Bromanilin (0.067 g, 0.387 mmol) und Imidazol (3.00 g) werden mit Toluol (1.0 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals gegen CHCl₃ ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch mit CHCl₃ über Kieselgel. Das Produkt wird hierbei als zweite, schwach fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.014 g (0.013 mmol, 20.0%) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl_3) = 0.75.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3066 (vw), 2921 (m), 2851 (w), 1770 (w), 1725 (s), 1667 (m), 1623 (w), 1592 (w), 1491 (s), 1466 (w), 1446 (w), 1405 (w), 1369 (vs), 1312 (s), 1241 (m), 1160 (m), 1122 (m), 1090 (m), 1078 (m), 1013 (m), 984 (w), 941 (w), 861 (m), 811 (m), 802 (m), 773 (m), 767 (m), 742 (w), 721 (w), 659 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 373.0 (1.00), 463.2 (0.07), 495.8 (0.05) nm.

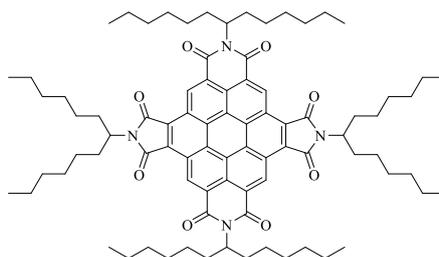
Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 463.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 497.5 (1.00), 533.3 (0.90) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 463.0 nm, $E_{463 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0031, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.01.

MS (MALDI, Anthracen): 1083.0 [$M + 2 \text{ H}$] $^-$, 1081.0 [M] $^-$.

4.2.2.15 Coronen-S13-Tetraimid 44



Eine Mischung aus *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**) und *S13-Coronen-BIBA* (**42**) (0.400 g, 0.471 mmol), 1-Hexylheptylamin (0.376 g, 1.88 mmol) und Imidazol (4.00 g) werden mit Toluol (1.0 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals gegen CHCl₃ ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss zur Abtrennung von ebenfalls entstandenem *N,N',N''*-Tris(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9,11,12-tris(dicarboximid) zunächst mit Isohexan/CHCl₃ 1:1 über Kieselgel. Das Produkt wird hierbei als erste, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert und ein weiteres Mal über Kieselgel mit Isohexan/CHCl₃ 3:2 aufgereinigt. Das Laufmittelgemisch wird im Grobvakuum entfernt und der Farbstoff anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.024 g dunkelbraunes, stark viskoses Öl.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Isohexan 1:2) = 0.71.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2921 (vs), 2853 (s), 1765 (w), 1713 (s), 1669 (s), 1613 (w), 1492 (w), 1459 (m), 1412 (m), 1393 (m), 1368 (s), 1350 (s), 1306 (vs), 1260 (w), 1237 (m), 1209 (w), 1178 (w), 1093 (w), 1020 (w), 969 (w), 946 (m), 893 (w), 815 (m), 800 (w), 768 (m), 722 (m), 663 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 0.87 (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.16-1.51 (m, 64 H, 32 × CH₂), 1.88-1.97 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 1.97-2.0 ((m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.32-2.42 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.42-2.52 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 4.57 (tt, ³*J*(H,H) = 10.2 Hz, ³*J*(H,H) = 5.1 Hz, 2 H, 2 × NCH), 5.47 (tt, ³*J*(H,H) = 9.6 Hz, ³*J*(H,H) = 5.7 Hz, 2 H, 2 × NCH), 11.20 (s, 4 H, 4 × CH_{coronen}) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 26.9, 27.0, 29.1, 29.3, 29.3, 29.7, 30.0, 30.2, 31.7, 31.8, 31.9, 32.5, 32.8, 53.3, 55.6, 124.4, 126.4, 128.4, 169.0$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 299.0 (0.26), 374.8 (1.00), 413.8 (0.37), 476.2 (0.04), 508.2 (0.07) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 476.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 491.8 (0.23), 509.4 (1.00), 524.3 (0.24), 546.6 (0.44), 588.8 (0.12) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 476.0$ nm, $E_{476 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0030$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.16.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1305.2 (10) [M]⁺, 1124.1 (19), 1123.0 (10), 942.8 (20), 663.8 (38), 647.8 (44), 577.4 (31), 507.4 (21), 355.3 (17), 281.3 (8), 69.2 (81).

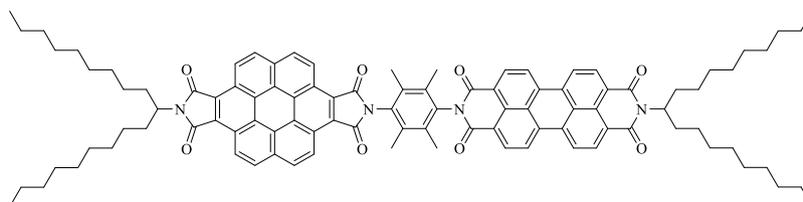
HRMS ($\text{C}_{84}\text{H}_{113}\text{N}_4\text{O}_8$):

Ber. m/z : 1305.8558;

$\Delta = 0.0055$

Gef. m/z : 1305.8503.

4.2.2.16 4-(1-Nonyldecyl)-11-(2,3,5,6-tetramethyl-4-(9-(1-nonyldecyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydroanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)phenyl)perylene[1,12-efg:6,7-e'f'g']diisoindol-3,5,10,12(4H,11H)-tetraon (62)



11-(1-Nonyldecyl)-3*H*-isobenzofuro[4',5',6',7':6,7]perylene[1,12-*efg*]isoindol-3,5,10,12(11*H*)-tetraon (**60**) (0.050 g, 0.071 mmol) und 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**61**) (0.086 g, 0.106 mmol) werden in Chinolin (2.0 mL) gelöst und 18 h bei 160 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, anschließend in CHCl₃ aufgenommen und gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und dann säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei als leuchtend orangefarbene, intensiv fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.047 g (0.032 mmol, 44.5%) leuchtend roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 500:1) = 0.58.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922$ (m), 2852 (m), 1759 (w), 1699 (s), 1659 (m), 1593 (m), 1578 (m), 1497 (w), 1463 (w), 1432 (w), 1404 (m), 1337 (vs), 1252 (m), 1204 (w), 1174 (w), 1113 (w), 1016 (w), 961 (w), 853 (m), 809 (s), 798 (m), 768 (m), 746 (m), 721 (w), 661 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): $\delta = 0.81$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.86 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.61 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.89-1.95 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.02-2.08 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.27-2.34 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.30 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.41-2.47 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.52 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 4.59 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 10.0$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$ Hz, 1 H, NCH), 5.23 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.5$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 1 H, NCH), 8.65-8.76 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.03 ($^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 9.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Coronen}}$), 10.16 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Coronen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.0, 14.1, 15.5, 16.1, 22.6, 27.0, 27.1, 29.3, 29.5, 31.8, 32.4, 32.9, 52.7, 54.8, 120.9, 123.0, 123.0, 123.2, 123.4, 124.4, 124.5, 124.7, 124.8, 125.2, 125.6, 128.9, 129.2, 130.4, 132.0, 132.8, 134.5, 135.2, 162.8, 168.9, 170.4$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 343.0$ (140300), 431.6 (16600), 457.6 (33100), 489.4 (80200), 527.2 (100100) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 343.0$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534.9$ (1.00), 576.9 (0.49) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 432.0$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535.2$ (1.00), 577.2 (0.50), 627.4 (0.12) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489.0$ nm): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 534.3$ (1.00), 577.2 (0.49) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 343.0$ nm, $E_{343.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0298$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.79.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 432.0 nm, E_{432.0 nm / 1 cm} = 0.0035, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.69.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 489.0 nm, E_{489.0 nm / 1 cm} = 0.0170, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.94.

MS (FAB⁻): *m/z* (%): 1491.0 (2) [M]⁺, 1142.3 (1).

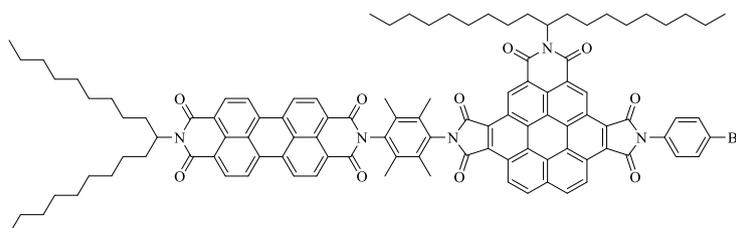
HRMS (C₁₀₀H₁₀₇N₄O₈): Ber. *m/z*: 1491.8089; Δ = 0.0007

Gef. *m/z*: 1490.8082.

C₁₀₀H₁₀₆N₄O₈ (1492.0): Ber. C 80.50 H 7.16 N 3.76;

Gef. C 80.23 H 7.16 N 3.76.

4.2.2.17 6-(4-Bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)-13-(2,3,5,6-tetramethyl-4-(9-(1-nonyldecyl)-1,3,8,10-tetraoxo-3,8,9,10-tetrahydroanthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-2(1H)-yl)phenyl)-1H-benzo[6,7]dipyrrolo[3',4':4,5;3'',4'':10,11]perylene[2,1,12-defg]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2H,6H,13H)-hexaon (68)



13-(4-Bromophenyl)-2-(1-nonyldecyl)benzo[6,7]furo[3',4':4,5]pyrrolo-
[3',4':10,11]perylene[2,1,12-defg]isochinolin-1,3,5,7,12,14(2H,13H)-hexaon (**66**) (0.080 g,

0.086 mmol) und 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**61**) (0.138 g, 0.172 mmol) werden in Chinolin (2.0 mL) 18 h bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf halbkonzentrierte HCl (300 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, in CHCl₃ aufgenommen und gegen 2 M HCl ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird anschließend mehrmals mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel zunächst mit CHCl₃/MeOH 200:1 zur Abtrennung überschüssigen Edukts. Das Rohprodukt wird ein weiteres Mal mit CHCl₃/Isohexan 3:1 zur Abtrennung von Nebenprodukten über Silicagel chromatographiert und zuletzt mit CHCl₃ eluiert. Das Produkt wird als leuchtend orangefarbene, intensiv fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.021 g (0.012 mmol, 14.2 %) leuchtend roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.17.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (m), 2851 (m), 1771 (w), 1712 (s), 1659 (s), 1592 (m), 1578 (m), 1491 (m), 1461 (m), 1404 (m), 1367 (s), 1336 (vs), 1312 (s), 1246 (s), 1172 (m), 1121 (m), 1074 (m), 1010 (m), 957 (m), 860 (m), 809 (s), 769 (m), 745 (s), 720 (m), 657 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.78-0.83 (m, 6 H, 2 × CH₃), 0.85 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.17-1.46 (m, 56 H, 28 × CH₂), 1.86-1.95 (m, 2 H, β -CH₂), 2.13-22.4 (m, 2 H, β -CH₂), 2.24-2.32 (m, 2 H, β -CH₂), 2.36 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.48-2.58 (m, 2 H, β -CH₂), 2.64 (s, 6 H, 2 × CH₃), 5.17-5.25 (m, 1 H, NCH), 5.42-5.52 (m, 1 H, NCH), 7.93 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.00 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.50-8.96 (m,

8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.07-9.31 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$), 9.96-10.19 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$), 10.87-11.05 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{coronen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.1, 15.6, 16.1, 22.7, 27.0, 27.5, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 31.9, 31.9, 32.4, 54.9, 122.2, 123.2, 123.3, 126.4, 126.9, 127.3, 127.8, 129.6, 130.3, 130.6, 132.1, 132.2, 132.8, 132.9, 134.3, 134.8, 135.1, 135.3, 162.9, 167.9$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 372.2 (1.00), 460.4 (0.24), 491.6 (0.58), 527.4 (0.93) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 372.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.1 (1.00), 579.0 (0.51), 627.5 (0.11) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.1 (1.00), 578.2 (0.50), 626.5 (0.12) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 372$ nm, $E_{372.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0314$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.73.

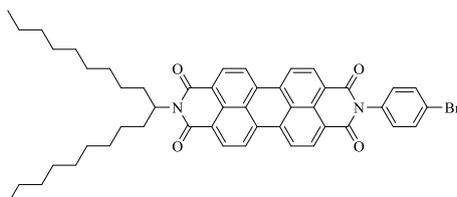
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492$ nm, $E_{492.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0182$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.92.

MS (MALDI, Anthracen): 1713.9 [M].

4.2.3 Synthesen von Perylen-basierten multichromophoren Systemen und entsprechend funktionalisierten Vorstufen

4.2.3.1 2-(4-Bromophenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (72)



9-(1-Nonyldecyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**33**) (0.400 g, 0.608 mmol), 4-Bromanilin (0.209 g, 1.22 mmol) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat werden in Imidazol (4 g) auf 140°C erhitzt und 4 h gerührt. Der noch flüssige Ansatz wird vorsichtig mit 2 M Salzsäure versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel. Das Produkt wird als dritte, stark fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 0.355 g (0.437 mmol, 71.9%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.58.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3344 (vw), 3064 (w), 2953 (w), 2921 (m), 2852 (m), 2361 (w), 1912 (vw), 1697 (s), 1657 (vs), 1592 (m), 1576 (m), 1505 (w), 1488 (m), 1456 (w), 1432 (m), 1403 (m),

1341 (s), 1300 (m), 1253 (s), 1196 (m), 1175 (m), 1138 (w), 1122 (m), 1071 (m), 1014 (m), 965 (w), 857 (w), 840 (m), 826 (m), 809 (s), 790 (m), 756 (w), 744 (s), 721 (m), 671 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.14-1.38 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.28 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.13-5.20 (m, 1 H, NCH), 7.22-7.26 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.69 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.57-8.71 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.0, 29.2, 29.5, 31.8, 32.3, 54.8, 123.0, 123.3, 126.3, 126.6, 129.5, 129.8, 130.4, 131.1, 131.9, 132.7, 134.0, 134.1, 135.2, 163.3 ppm.

MS (FAB⁺): m/z (%): 813.3 (20) [$M + 3 \text{H}$]⁺, 812.3 (44) [$M + 2 \text{H}$]⁺, 811.3 (21) [$M + \text{H}$]⁺, 810.3 (39) [M]⁺, 548.0 (23), 547.0 (66), 546.0 (100), 545.0 (71), 544.0 (85), 373.1 (15).

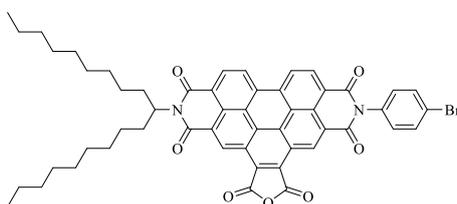
HRMS ($\text{C}_{49}\text{H}_{51}\text{BrN}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 810.3032 ; $\Delta = 0.0001$

Gef. m/z : 810.3031.

$\text{C}_{49}\text{H}_{51}\text{BrN}_2\text{O}_4$ (811.8): Ber. C 72.49 H 6.33 N 3.45 Br 9.84;

Gef. C 72.21 H 6.31 N 3.44 Br 9.12.

4.2.3.2 Benzoperylenderivat 73



2-(4-Bromophenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'ef'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**72**) (0.323 g, 0.398 mmol) und Maleinsäureanhydrid (30.0 g, 0.306 mol) werden auf 105 °C erhitzt und gerührt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. Anschließend wird *p*-Chloranil (0.196 g, 0.796 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.049 g, 0.199 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M Salzsäure (250 mL) gegeben, 1 h bei RT gerührt und anschließend 1 h altern gelassen. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ zur Abtrennung von Eduktresten und anschließend mit CHCl₃/HOAc 20:1. Das Produkt wird als intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert. Der Farbstoff wird in CHCl₃ aufkonzentriert und mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.135 g (0.149 mmol, 37.5%) brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.53.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3086 (w), 2953 (w), 2921 (m), 2852 (m), 1845 (8w), 1773 (m), 1706 (s), 1660 (vs), 1624 (m), 1594 (m), 1523 (w), 1488 (m), 1456 (m), 1412 (m), 1365 (s), 1324 (s), 1294 (s), 1282 (s), 1269 (s), 1213 (s), 1195 (s), 1169 (s), 1142 (s), 1121 (m), 1092 (m), 1071 (m), 1013 (m), 956 (m), 933 (m), 910 (m), 833 (m), 811 (s), 792 (s), 760 (s), 745 (s), 721 (m), 689 (m), 658 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.75-0.94 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.13-1.52 (m, 28 H, 14 × CH₂), 1.96-2.12 (m, 2 H, β -CH₂), 2.27-2.48 (m, 2 H, β -CH₂), 5.24-5.38 (m, 1 H, NCH), 7.32-7.47 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.67-7.81 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.62-9.04 (m, 2 H, 2 ×

CH_{benzoperylen}), 9.04-9.59 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylen}), 9.78-10.22 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylen}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 22.6, 27.1, 27.3, 29.3, 29.6, 31.9, 32.4, 55.7, 122.7, 122.8, 123.0, 123.3, 123.9, 124.6, 124.8, 124.9, 125.3, 126.7, 127.6, 128.1, 128.4, 128.8, 128.9, 130.4, 130.9, 131.4, 131.5, 132.7, 133.5, 133.6, 161.4, 161.5, 161.6, 162.3, 162.4, 162.8, 162.9, 167.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 333.4 (0.44), 367.8 (0.32), 413.0 (0.26), 438.0 (0.65), 468.2 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 438.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 476.8 (1.00), 511.2 (0.57), 550.0 (0.17) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 438.0 nm, E_{438.0 nm / 1 cm} = 0.0182, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.42.

MS (DEP/ED): m/z (%): 906.0 (16) [M + 2H]⁺, 778.9 (2), 650.8 (3), 639.8 (100), 489.9 (13), 466.9 (25), 415.0 (10), 373.1 (2), 266.3 (12), 139.2 (6), 125.1 (17), 111.1 (37), 97.1 (72), 83.1 (87), 69.1 (97).

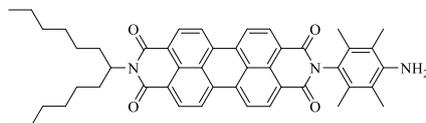
HRMS (C₅₃H₄₉BrN₂O₇): Ber. m/z: 904.2723; Δ = -0.0004

Gef. m/z: 904.2727.

C₅₃H₄₉BrN₂O₇ (905.9): Ber. C 70.27 H 5.45 N 3.09;

Gef. C 69.88 H 6.23 N 2.64.

4.2.3.3 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon^[128] (74)



9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**31**) (0.500 g, 0.872 mmol), 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (0.430 g, 2.61 mmol) sowie eine Spatelspitze Zn(OAc)₂ · 2 H₂O werden in Chinolin (6 mL) 4 h bei 210 °C gerührt. Nach etwas Abkühlen wird der Ansatz langsam auf 2 M HCl (300 mL) getropft, 2 h bei RT gerührt und anschließend über Nacht altern gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit 2 M HCl, dann mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch einmal über Kieselgel mit CHCl₃ als Eluent, ein weiteres Mal über Kieselgel mit CHCl₃/Methanol = 40:1 als Eluent. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Farbstoff in wenig CHCl₃ gelöst und mit MeOH ausgefällt.

Ausbeute: 0.380 g (0.528 mmol, 60.6%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[128]: > 300 °C).

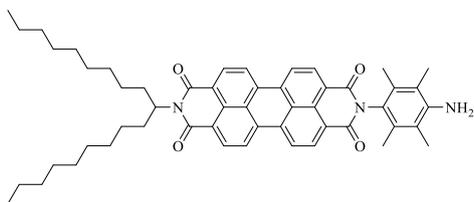
R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 60:1) = 0.60.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18-1.37 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.82-1.90 (m, 2 H, β-CH₂), 2.05 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.15 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.20-2.28 (m, 2 H, β-CH₂), 3.70 (s, 2 H, NH₂), 5.15-5.21 (m, 1 H, NCH), 8.65-8.80 (m, 8 H, 8 × CH_{perylene}).

MS (DEP/EI): m/z (%): 719.7 (100) [M]⁺, 693.7 (2), 572.5 (1), 538.4 (12), 505.4 (5), 390.3 (7), 269.1 (4), 164.2 (3), 147.1 (14), 134.1 (3), 55.0 (9).

HRMS (C₄₇H₄₉N₃O₄): Ber. m/z : 719.3723; Δ = 0.0000
 Gef. m/z : 719.3723.

4.2.3.4 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (61)



9-(1-Nonyldecyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**33**) (0.600 g, 0.912 mmol), 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (0.449 g, 2.74 mmol) und Imidazol (3.00 g) werden mit Toluol (1.0 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt, mit 2 M Salzsäure gewaschen, in CHCl₃ aufgenommen und mehrmals gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss mit CHCl₃/MeOH 80:1 über Kieselgel. Das Produkt wird hierbei als rote, kaum fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit MeOH ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.594 g (0.738 mmol, 81.0%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 259 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 80:1) = 0.75.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3394 (w), 2921 (m), 2852 (m), 2360 (w), 2341 (w), 1697 (m), 1652 (s), 1591 (s), 1576 (s), 1506 (w), 1457 (m), 1431 (m), 1403 (m), 1344 (s), 1328 (vs), 1250 (s), 1196 (m), 1174 (m), 1109 (m), 959 (m), 854 (m), 839 (m), 809 (s), 747 (m), 721 (m), 670 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.85 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.40 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.86-1.92 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.08 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.18 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.24-2.31 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 3.73 (s, 2 H, NH_2), 5.21 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.4$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 1 H, NCH), 8.63-8.76 (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$), 8.76-8.81 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{Perylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 13.9, 14.1, 15.1, 15.2, 22.6, 22.7, 22.7, 27.0, 29.3, 29.5, 31.8, 31.9, 32.4, 54.8, 118.9, 123.1, 123.2, 123.3, 123.4, 124.1, 124.3, 126.5, 126.8, 129.6, 130.1, 130.9, 131.2, 132.0, 134.4, 134.5, 135.0, 135.4, 143.4, 162.9, 163.5, 163.6, 164.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 369.0 (6000), 459.0 (20500), 490.0 (53700), 526.6 (87700) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 537.2 (1.00), 576.8 (0.67), 626.4 (0.16) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

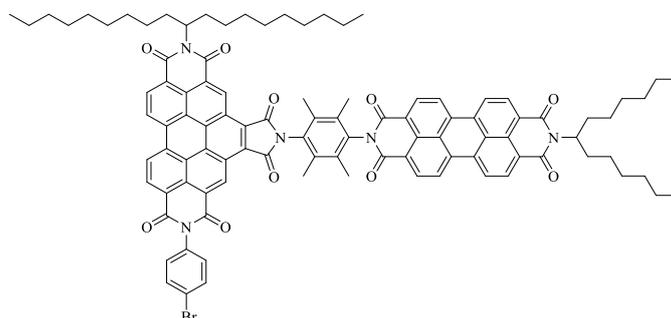
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm, $E_{490.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.394$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.03.

MS (FAB): m/z (%): 803.6 (100) $[M]^+$, 538.3 (21), 505.2 (6), 391.1 (8), 269.1 (5), 147.1 (23), 55.1 (8).

HRMS (C₅₃H₆₁N₃O₄): Ber. m/z : 803.4662; $\Delta = 0.0024$
 Gef. m/z : 803.4638.

C₅₃H₆₁N₃O₄ (804.1): Ber. C 79.17 H 7.65 N 5.23;
 Gef. C 79.43 H 7.60 N 5.13.

4.2.3.5 Bichromophor 75



Benzoperylenderivat **73** (0.115 g, 0.127 mmol) und 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**74**) (0.183 g, 0.254 mmol) werden mit Chinolin (2 mL) versetzt und der Ansatz 18 h bei 220 °C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt. Der Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h gerührt, anschließend 30 min altern gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, dann in CHCl₃ aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH 200:1. Das Produkt wird als intensiv fluoreszierende, orangefarbene Bande eluiert. Der Farbstoff wird in CHCl₃ aufkonzentriert und mit MeOH

gefällt, anschließend über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.134 g (0.083 mmol, 65.7%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 200:1) = 0.64.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921 (m), 2851 (m), 2360 (w), 2340 (w), 2052 (vw), 1771 (w), 1711 (m), 1660 (s), 1593 (m), 1488 (w), 1457 (w), 1404 (m), 1363 (m), 1336 (vs), 1323 (s), 1250 (m), 1174 (m), 1118 (m), 1070 (w), 961 (w), 844 (m), 810 (s), 765 (m), 745 (m), 660 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.14-1.46 (m, 44 H, 22 × CH₂), 1.83-1.90 (m, 2 H, β -CH₂), 1.93-2.01 (m, 2 H, β -CH₂), 2.19 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.21-2.29 (m, 2 H, β -CH₂), 2.33 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.32-2.41 (m, 2 H, β -CH₂), 5.19 (tt, ³J(H,H) = 9.4 Hz, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H, NCH), 5.26-5.36 (m, 1 H, NCH), 7.37 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.76 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.67-8.75 (m, 6 H, 6 × CH_{perylene}), 8.81 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 9.09-9.24 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylene}), 9.36 (dd, ³J(H,H) = 18.1 Hz, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{benzoperylene}), 10.52-10.62 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylene}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 15.4, 15.9, 26.9, 27.1, 29.2, 29.3, 29.6, 29.7, 31.7, 31.8, 32.4, 54.8, 55.4, 122.6, 123.1, 123.4, 123.5, 124.0, 124.2, 124.9, 125.5, 126.5, 126.8, 127.5, 127.6, 127.7, 128.1, 128.3, 129.6, 130.1, 130.2, 130.4, 130.8, 132.1, 132.8, 132.9, 133.8, 134.1, 134.3, 135.0, 135.3, 162.7, 162.8, 162.9, 164.1, 164.6, 166.8, 166.9 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 371.6 (0.46), 411.0 (0.20), 436.8 (0.52), 466.4 (0.90), 490.2 (0.62), 527.2 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 437.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 483.6 (0.04), 534.8 (1.00), 577.6 (0.50), 627.2 (0.11) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 577.8 (0.50), 627.0 (0.11) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 437.0 nm, $E_{437.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0158, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.77.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 490.0 nm, $E_{490.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0186, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.96.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1608.8 (3) [$M + 3H$]⁺, 1607.8 (3) [$M + 2H$]⁺, 1342.3 (1), 1161.1 (1).

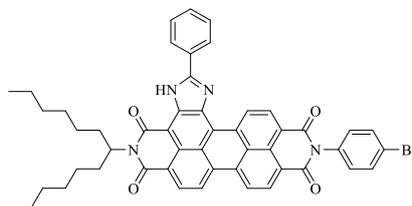
HRMS (C₁₀₀H₉₆BrN₅O₁₀): Ber. m/z : 1606.6419; Δ = 0.0027

Gef. m/z : 1606.6392.

C₁₀₀H₉₆BrN₅O₁₀ (1607.8): Ber. C 74.70 H 6.02 N 4.36;

Gef. C 75.58 H 6.67 N 3.94.

4.2.3.6 *S13-Violettes-OBISIM-Derivat 69*



12-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)imidazo[4,5-*h*]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*,11*H*)-tetraon (**35a**) (0.107 g, 0.155 mmol) und 4-Bromanilin (0.080 g, 0.465 g) werden in einem Gemisch aus Imidazol (6.0 g) und Toluol (1.0 mL) nach Zugabe einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat 20 h bei 140 °C gerührt. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 2 M HCl (20 mL) abgebrochen und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt mit CHCl₃ über Kieselgel. Das Produkt wird als erste, intensiv rot fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit MeOH ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.177 g (0.209 mmol, 65.7%) dunkelvioletter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.32.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411 (w), 3071 (vw), 2952 (m), 2922 (m), 2854 (m), 2360 (w), 2338 (vw), 1705 (m), 1689 (s), 1660 (s), 1640 (s), 1622 (s), 1607 (s), 1590 (vs), 1532 (m), 1471 (m), 1455 (m), 1431 (m), 1412 (m), 1373 (m), 1345 (vs), 1333 (s), 1303 (m), 1246 (s), 1205 (m), 1190 (s), 1139 (m), 1121 (m), 1071 (m), 1053 (m), 1025 (m), 1013 (m), 977 (m), 953 (m),

932 (w), 918 (w), 890 (m), 871 (m), 839 (s), 810 (s), 777 (m), 747 (s), 729 (m), 706 (m), 684 (s), 664 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3 , 22 °C, TMS): δ = 0.87 (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.25-1.49 (m, 16 H, $8 \times \text{CH}_2$), 2.00-2.08 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.27-2.35 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.13-5.28 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 7.29-7.33 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.62-7.68 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 7.68-7.75 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.12-8.20 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.20-8.58 (m, 5 H, $5 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.27-10.38 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.26 (s br., 1 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 13.1, 21.6, 26.2, 26.4, 28.3, 28.7, 30.8, 31.3, 31.5, 53.7, 120.2, 120.6, 121.2, 121.4, 121.8, 124.8, 125.2, 126.6, 126.7, 127.8, 128.4, 129.3, 129.6, 130.8, 131.3, 131.5, 133.1, 162.2, 162.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 396.0 (9200), 443.0 (13800), 466.0 (15600), 509.0 (16100), 546.2 (46600), 590.4 (87400) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 546.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 602.8 (1.00), 658.0 (0.51) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

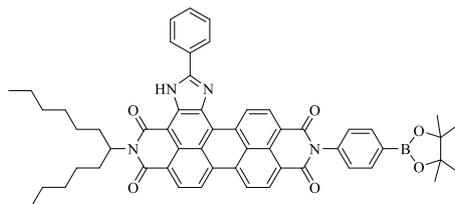
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 546.0$ nm, $E_{546.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0213$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 844.5 [$M + \text{H}$]⁺, 764.5, 662.0, 582.0, 489.0, 415.0, 343.0, 291.1, 207.1, 140.2, 82.0, 69.2, 55.2, 44.1.

HRMS ($\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{BrN}_4\text{O}_4$): Ber. m/z : 842.2546; $\Delta = 0.0056$
 Gef. m/z : 842.2490.

C₅₀H₄₃BrN₄O₄ (843.8):	Ber.	C 71.17	H 5.14	N 6.64;
	Gef.	C 71.20	H 5.21	N 6.67.

4.2.3.7 *S13-Violettes-OBISIM-Derivat 70*



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden das *S13-Violettes-OBISIM-Derivat 69* (0.200 g, 0.237 mmol), Bispinakolatodibor (0.078 g, 0.308 mmol) und Kaliumacetat (0.093 g, 0.948 mmol) in THF (6.0 mL) gelöst. Anschließend wird PdCl₂(dppf) (0.009 g, 0.012 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 20 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz mit Wasser versetzt und 30 min bei RT gerührt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte filtriert, in CHCl₃ aufgenommen, gegen Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel zunächst mit CHCl₃ zum Abtrennen von Nebenprodukten, anschließend wird der Farbstoff mit CHCl₃/MeOH 200:1 eluiert. Hierbei ist darauf zu achten, die Verweildauer auf der Säule möglichst kurz zu halten, da ansonsten Zersetzung auftreten kann. Das Produkt wird als violette, intensiv rot fluoreszierende Bande eluiert, anschließend in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.211 g (0.237 mmol, 99.9%) dunkelvioletter Feststoff.

Schmelzpunkt: 275 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 200:1) = 0.64.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1705 (m), 1687 (m), 1665 (m), 1640 (m), 1623 (m), 1606 (m), 1590 (s), 1533 (m), 1485 (w), 1470 (w), 1455 (m), 1432 (m), 1411 (m), 1344 (vs), 1249 (s), 1192 (m), 1142 (m), 1121 (m), 1087 (m), 1054 (w), 1021 (w), 962 (w), 891 (w), 859 (m), 843 (m), 810 (s), 775 (m), 748 (s), 684 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3 , 22 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.22-1.46 (m, 16 H, 8 \times CH_2), 1.39 (s, 12 H, 4 \times CH_3), 1.93-2.03 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.26-2.37 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.30 (m, 1 H, NCH), 7.39 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 7.63-7.70 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.03 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.26-8.32 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.49 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.52-8.68 (m, 3 H, 3 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.75 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.66 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.44 (s, 1 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 24.9, 27.2, 29.3, 31.8, 83.9, 121.3, 122.5, 122.9, 123.3, 126.3, 127.7, 128.0, 128.0, 129.2, 129.4, 130.6, 130.8, 132.2, 132.3, 135.9, 137.9, 163.5, 163.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 378.8 (0.11), 396.0 (0.11), 440.4 (0.16), 465.8 (0.18), 509.0 (0.19), 544.8 (0.53), 589.4 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 545.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 602.4 (1.00), 656.7 (0.49) nm.

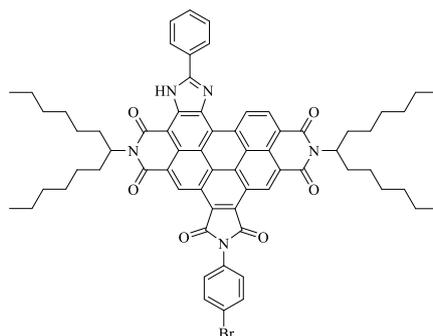
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 545.0 nm, $E_{545.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0122, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 891.2 (56) [$M + \text{H}$]⁺, 709.9 (70), 609.8 (100), 507.7 (50), 436.6 (41), 390.5 (12), 41.1 (52).

HRMS (C₅₆H₅₆BN₄O₆): Ber. m/z : 891.4293; Δ = 0.0001
 Gef. m/z : 891.4292.

4.2.3.8 *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimid 77*



S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen 46 (0.200 g, 0.207 mmol) und 4-Bromanilin (0.071 g, 0.414 mmol) werden 18 h bei 220 °C und 200 W Mikrowellenstrahlung in Chinolin (2 mL) gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h gerührt, anschließend 30 min stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, dann in CHCl₃ aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ als Eluent. Das Produkt wird als erste, orangefarbene Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit MeOH ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.196 g (0.175 mmol, 84.5%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.95.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3383 (w), 3079 (w), 2954 (m), 2922 (m), 2855 (m), 1766 (w), 1713 (s), 1662 (s), 1644 (s), 1623 (m), 1597 (w), 1585 (w), 1574 (w), 1531 (m), 1493 (s), 1475 (m), 1466 (m), 1454 (m), 1424 (m), 1418 (m), 1376 (vs), 1330 (s), 1313 (s), 1284 (m), 1263 (m), 1239 (m), 1203 (m), 1180 (m), 1150 (m), 1119 (m), 1094 (m), 1073 (m), 1060 (w), 1028 (w), 1011 (m), 955 (w), 939 (m), 911 (m), 870 (m), 833 (w), 813 (m), 803 (m), 780 (m), 773 (m), 739 (m), 723 (m), 712 (m), 689 (s), 666 (m), 655 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.78-0.92 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.19-1.48 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.97-2.24 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.36-2.58 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.29-5.50 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.70-7.88 (m, 7 H, 7 \times CH_{aryl}), 8.20-8.30 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 9.14 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.66 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.30 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.09 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.44 (s, 1 H, NH) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 399.4 (36100), 419.0 (52700), 490.8 (36500), 527.0 (47700) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 543.7 (1.00), 586.3 (0.57) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

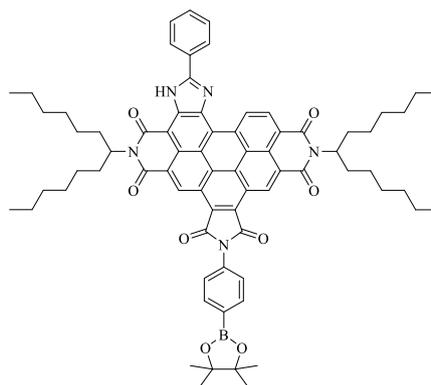
(CHCl_3 , λ_{exc} = 491.0 nm, $E_{491.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0213, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.63.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1119.0 (3) [$M + \text{H}$]⁺, 1003.0 (2), 936.9 (3), 756.7 (10), 613.7 (14), 460.6 (31).

HRMS ($\text{C}_{67}\text{H}_{68}\text{BrN}_5\text{O}_6$): Ber. m/z : 1117.4353; Δ = +0.0000
 Gef. m/z : 1117.4353.

C₆₀H₆₄BrN₃O₆ (1003.1):	Ber.	C 71.90	H 6.12	N 6.26	Br 7.14;
	Gef.	C 72.25	H 6.07	N 6.24	Br 5.93.

4.2.3.9 *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimid 78*



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) wird das Trisimid **77** (0.138 g, 0.123 mmol), Bispinakolatodibor (0.041 g, 0.160 mmol) und Kaliumacetat (0.048 g, 0.493 mmol) in THF (15 mL) gelöst. Anschließend wird PdCl₂(dppf) (0.005 g, 0.006 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 22 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das THF unter reduziertem Druck entfernt und der Ansatz säulenchromatographisch über Kiesegel mit CHCl₃ aufgereinigt. Das Produkt wird als breite, orangefarbene Bande eluiert, anschließend in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.065 g (0.056 mmol, 45.2%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.22.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411 (w), 3079 (w), 2954 (m), 2925 (m), 2856 (m), 1873 (vw), 1767 (w), 1714 (s), 1663 (m), 1645 (s), 1623 (m), 1586 (w), 1574 (w), 1532 (w), 1491 (w), 1475 (m), 1454 (m), 1418 (m), 1360 (vs), 1332 (s), 1315 (vs), 1271 (m), 1239 (m), 1216 (m), 1181 (m), 1144 (m), 1121 (m), 1090 (m), 1060 (w), 1021 (w), 1011 (w), 962 (w), 940 (w), 912 (w), 870 (w), 859 (m), 832 (w), 813 (m), 773 (m), 763 (m), 732 (m), 712 (m), 686 (m), 666 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.79-0.90 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.23-1.68 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.44 (s, 12 H, 4 \times CH_3), 1.98-2.09 (m, 2 H, β - CH_2), 2.09-2.21 (m, 2 H, β - CH_2), 2.40-2.50 (m, 2 H, β - CH_2), 2.50-2.60 (m, 2 H, β - CH_2), 5.27-5.49 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.69-7.81 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 7.93 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.16 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.18-8.32 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 9.11 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.79 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.31-10.43 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.07 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.47 (s br., 1 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 14.1, 22.7, 25.0, 27.1, 29.4, 31.8, 31.9, 32.5, 55.2, 55.3, 84.0, 123.3, 125.3, 126.0, 126.6, 127.7, 128.0, 129.6, 130.4, 132.2, 134.1, 135.7, 166.6, 166.7 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 398.2 (0.70), 417.8 (1.00), 490.0 (0.71), 526.4 (0.93) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 542.2 (1.00), 584.9 (0.58) nm.

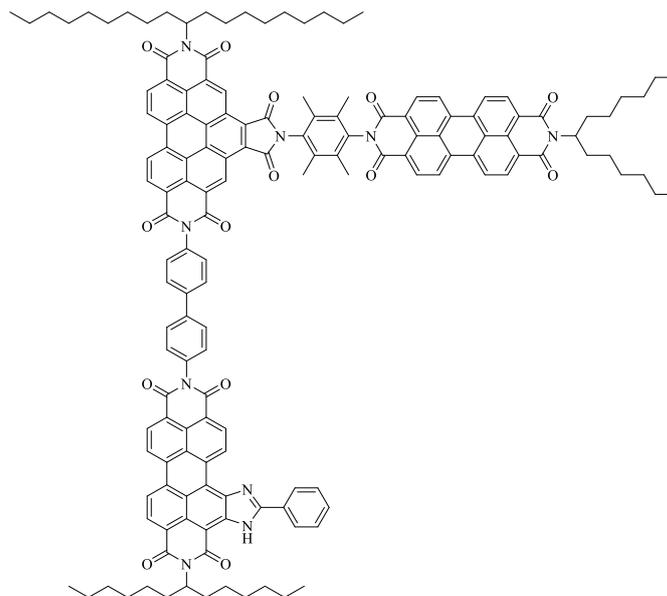
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm, $E_{490.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0212$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.59.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1166.2 (21) [$M + \text{H}$]⁺, 1165.1 (18) [M]⁺, 985.0 (45), 802.7 (89), 702.6 (100), 676.6 (47), 529.5 (45), 55.1 (76).

HRMS (C₇₃H₈₀BN₅O₈): Ber. m/z : 1165.6100; $\Delta = -0.0055$
 Gef. m/z : 1165.6155.

4.2.3.10 Trichromophor **76**



Unter Luftausschluss (Ar-Schutzgas) werden der Bichromophor **75** (0.040 g, 0.025 mmol) sowie das *S13-Violettes-OBISIM*-Derivat **70** (0.066 g, 0.075 mmol) in trockenem Toluol (3.0 mL) gelöst. Der Ansatz wird versetzt mit EtOH (0.2 mL), 2 M wässrige K₂CO₃-Lösung (2.0 mL) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.006 g, 0.005 mmol) und anschließend 20 h bei 80 °C unter Schutzgas gerührt. Das erkaltete Gemisch wird gegen Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals gegen CHCl₃ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Grobvakuum entfernt. Der Rückstand wird mehrmals säulenchromatographisch aufgereinigt mit CHCl₃/MeOH 200:1, CHCl₃/THF 100:1 und zuletzt CHCl₃ über Silicagel. Das Produkt wird hierbei als sehr breite, rot fluoreszierende Bande eluiert. Das Laufmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 1.7 mg (0.74 μmol , 3.0%) dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.16.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 372.2 (0.49), 413.4 (0.26), 437.6 (0.33), 466.4 (0.89), 491.0 (0.59), 528.0 (1.00), 590.8 (0.99) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 413.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 482.1 (0.01), 535.1 (0.05), 603.4 (1.00), 653.9 (0.50) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 438.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 480.3 (0.01), 535.2 (0.05), 602.6 (1.00), 656.3 (0.50) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 466.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 481.5 (<0.01), 536.3 (0.05), 603.7 (1.00), 656.6 (0.49) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 491.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.1 (0.09), 604.3 (1.00), 656.4 (0.50) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 528.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 537.9 (0.06), 604.1 (1.00), 657.7 (0.48) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 413.0$ nm, $E_{413.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0077$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.60.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 438.0$ nm, $E_{438.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0169$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.65.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 466.0$ nm, $E_{466.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0261$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.75.

Fluoreszenzquantenausbeute

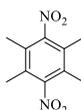
(CHCl₃, λ_{exc} = 491.0 nm, E_{491.0 nm / 1 cm} = 0.0174, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.82.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 528.0 nm, E_{528.0 nm / 1 cm} = 0.0295, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.92.

MS (MALDI, Anthracen): 2290.7 [M]⁻.

4.2.3.11 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-dinitrobenzol (80)



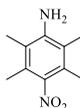
1,2,4,5-Tetramethylbenzol (7.70 g, 57.4 mmol) wird in einem Gemisch aus Chloroform (50 mL) und konz. Schwefelsäure (40 mL) vorgelegt. Anschließend wird langsam rauchende Salpetersäure (6 mL) zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 50 °C steigen soll. Nach vollendeter Zugabe wird die Schwefelsäure-Phase sofort abgetrennt und unter Rühren auf Eis getropft. Es wird mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit einer 10%-Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels wird das Produkt ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 8.32 g (37.1 mmol, 64.7%) gelber Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 2.17 (s, 12 H, 4 × CH₃) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 224.03 (46) $[M]^+$, 207.03 (100), 178.05 (11), 161.06 (26), 133.08 (21), 91.06 (38).

4.2.3.12 2,3,5,6-Tetramethyl-4-nitroanilin (**81**)



1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-dinitrobenzol (**80**) (8.31 g, 37.1 mmol) und Eisenpulver (5.55 g, 99.5 mmol) werden in Eisessig (80 mL) 10 min bei 130°C refluxiert. Anschließend wird die Mischung auf Eiswasser (300 mL) gegeben. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Das Produkt (orangefarbene Bande) wird dabei als zweite Fraktion erhalten.

Ausbeute: 3.95 g (20.3 mmol, 54.9%) orange-roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 151–152°C (Lit^[129]: 160-162 °C).

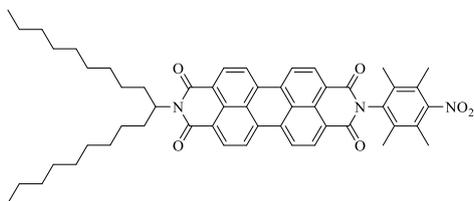
R_f (Kieselgel, Chloroform): 0.44.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3480 (w), 3400 (w), 2922 (w), 1741 (w), 1670 (w), 1636 (m), 1568 (w), 1517 (vs), 1366 (vs), 1326 (m), 1241 (m), 1117 (m), 1090 (w), 1028 (m), 851 (m), 765 (m), 733 (m), 667 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 2.08$ (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.14 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 3.81 (s, br., 2 H, NH_2) ppm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 194.04 (100) $[M]^+$, 177.04 (41), 164.05 (39), 148.07 (35), 133.05 (35), 121.06 (13), 91.04 (20).

4.2.3.13 **2-(1-Nonyldecyl)-9-(2,3,5,6-tetramethyl-4-nitrophenyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (82)**



9-(1-Nonyldecyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**33**) (0.103 g, 0.152 mmol) wird unter Lichtausschluss in Imidazol (4.00 g) unter Rühren auf 140°C erhitzt, bis eine homogene Schmelze vorliegt. Sodann werden 2,3,5,6-Tetramethyl-4-nitroanilin (**81**) (0.045 g, 0.230 mmol) und eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat hinzugegeben und der Ansatz 5 h bei 140°C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Farbstoff ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine D3-Glasfritte filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Aufreinigung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss über Kieselgel mit CHCl_3 . Das Produkt wird dabei als zweite, intensiv fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl_3 mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.079 g (0.095 mmol, 60.5%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 285 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.56.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3018 (w), 2954 (w), 2924 (s), 2855 (s), 2350 (w), 1697 (s), 1655 (s), 1593 (s), 1574 (s), 1557 (w), 1529 (s), 1507 (w), 1464 (w), 1458 (w), 1435 (w), 1404 (m), 1343 (s), 1253 (s), 1215 (m), 1196 (w), 1178 (m), 1128 (w), 1112 (w), 966 (w), 847 (w), 827 (w), 811 (m), 750 (s), 669 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.16-1.23 (m, 14 H, $7 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.89 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.10 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.19-2.29 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.24 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 5.17-5.21 (m, 1 H, NCH), 8.65-8.79 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 461.0 (0.30), 491.0 (0.65), 527.0 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 531.0 (1.00), 578.0 (0.51), 628.0 (0.12) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

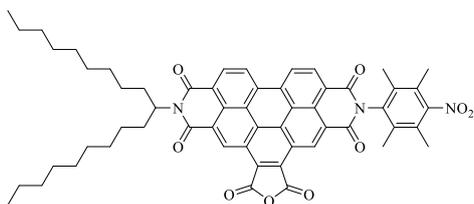
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 492.0$ nm, $E_{492.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0186$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.94.

MS (APCI): m/z (%): 1104.3 (35) $[\text{M} + 2\text{H} + \text{C}_{19}\text{H}_{39}]^+$, 1103.2 (45), $[\text{M} + 2\text{H} + \text{C}_{19}\text{H}_{39}]^+$, 836.1 (11) $[\text{M} + 2\text{H}]^+$, 834.4 (100) $[\text{M}]^+$, 820.5 (4), 222.4 (2).

HRMS ($\text{C}_{53}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_6$):

Ber.	m/z : 834.4437;	$\Delta = -0.0055$
Gef.	m/z : 834.4492.	

4.2.3.14 Benzoperylenderivat 83



2-(1-Nonyldecyl)-9-(2,3,5,6-tetramethyl-4-nitrophenyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**82**) (0.499 g, 0.598 mmol) und Maleinsäureanhydrid (50.0 g) werden unter Rühren auf 105 °C erhitzt, bis eine homogene Mischung vorliegt. Anschließend wird *p*-Chloranil (0.289 g, 1.18 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 7 d bei 145 °C gerührt. Nach dem 3., 4., 5. und 6. Tag wird jeweils weiteres *p*-Chloranil (0.074 g, 0.299 mmol) hinzugegeben. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz in Aceton (50 mL) dispergiert, auf 2 M HCl (200 mL) gegeben, 1 h bei RT gerührt und 2 h altern gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel zunächst mit CHCl₃, dann mit CHCl₃/HOAc 20:1. Das Produkt wird als zweite, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 0.508 g (0.547 mmol, 91.5%) orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.54.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3854 (w), 3745 (w), 2923 (s), 2853 (s), 2349 (w), 1844 (w), 1774 (w), 1733 (w), 1704 (s), 1661 (s), 1625 (m), 1594 (s), 1576 (m), 1559 (w), 1529 (s), 1507 (w), 1488 (w), 1457 (m), 1435 (w), 1412 (s), 1363 (s), 1324 (s), 1298 (s), 1264 (s), 1216 (m), 1201 (m),

1167 (s), 1138 (w), 1120 (w), 1076 (w), 1016 (w), 968 (w), 953 (w), 932 (w), 911 (w), 846 (s), 810 (s), 762 (m), 747 (s), 720 (w), 674 (w), 656 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.13-1.45 (m, 28 H, $14 \times \text{CH}_2$), 1.91-1.99 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.17 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.27 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.28-2.38 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.25-5.35 (m, 1 H, NCH), 9.24-9.35 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.56 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 13.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.31-10.39 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.43 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 15.0, 15.1, 22.6, 27.0, 29.2, 29.5, 31.8, 32.4, 55.5, 122.8, 126.1, 131.6, 133.7, 162.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 332.0 (0.40), 366.0 (0.13), 413.0 (0.26), 438.0 (0.65), 468.0 (1.00) nm.

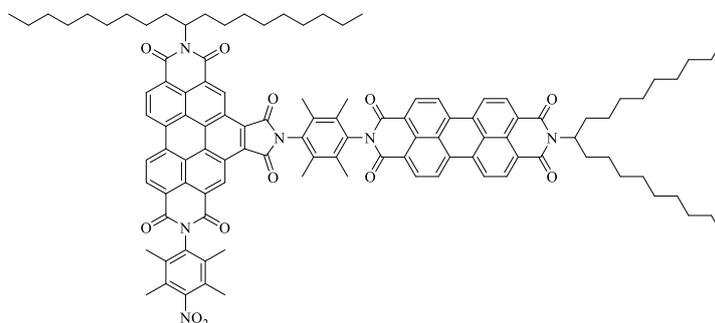
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 438.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 479.0 (1.00), 513.0 (0.57), 551.0 (0.17) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 438.0$ nm, $E_{438.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0144$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.42.

MS (FAB $^-$): m/z (%): 974.3 (23), 960.2 (21), 928.2 (100) [$M + \text{H}$] $^+$, 915.2 (20), 914.2 (17), 884.1 (10), 871.1 (9), 857.1 (8), 590.7 (13), 413.5 (12), 153.2 (9), 46.1 (5).

4.2.3.15 **Bichromophor 84**



2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisoquinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**61**) (0.137 g, 0.171 mmol) und Benzopyranderivat **83** (0.158 g, 0.171 mmol) werden in Chinolin (1.77 mL) gelöst und 18 h bei 160 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (200 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der Niederschlag wird über eine D3-Glasfritte abgesaugt, mit 2 M Salzsäure gewaschen, in CHCl₃ aufgenommen und mehrmals gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss mit CHCl₃/MeOH 60:1 über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm). Das Produkt wird als intensiv orange fluoreszierende Bande eluiert, das Laufmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Farbstoff über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.159 g (0.093 mmol, 54.4%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 60:1) = 0.96.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3628 (w), 2921 (m), 2851 (m), 2360 (m), 2341 (m), 1771 (w), 1716 (m), 1657 (s), 1627 (m), 1593 (s), 1578 (m), 1528 (m), 1504 (w), 1457 (m), 1404 (m), 1364 (m), 1336 (s), 1299 (m), 1272 (m), 1249 (m), 1231 (m), 1193 (m), 1174 (m), 1119 (m), 1018 (m), 959 (m), 945 (m), 847 (m), 811 (s), 785 (m), 767 (m), 747 (s), 719 (m), 688 (m), 668 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.14-1.45 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.82-1.90 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.91-2.00 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.18 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.19 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.21-2.30 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.27 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.28 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.30-2.42 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.19 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.4$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 1 H, NCH), 5.27-5.38 (m, 1 H, NCH), 8.68-8.76 (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.80-8.84 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.22-9.32 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 9.55 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 12.0$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 10.58-10.67 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 10.70 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 14.1, 15.0, 15.1, 15.4, 15.9, 22.7, 22.7, 27.0, 27.1, 29.3, 29.6, 29.7, 31.9, 31.9, 32.4, 123.2, 123.5, 124.7, 126.1, 128.4, 129.7, 132.2, 133.0, 133.8, 134.1, 134.6, 135.4, 153.4, 162.8, 167.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 371.0 (41800), 412.0 (17600), 437.0 (45100), 466.8 (78200), 490.4 (55900), 527.4 (90800) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 577.8 (0.50) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 578.2 (0.51) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437.0$ nm, $E_{437.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0198$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.76.

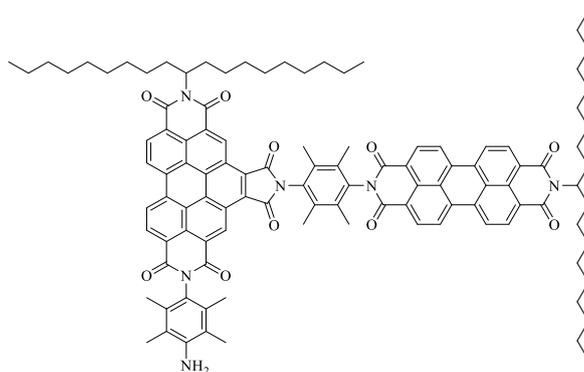
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm, $E_{490.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0246$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.94.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1716.1 (6) [*M* + 3H]⁺, 1715.1 (5) [*M* + 2H]⁺, 1448.7 (4) [*M* + 3H - C₁₉H₃₉]⁺, 1183.2 (2) [*M* + 5H - 2 × C₁₉H₃₉]⁺, 960.0 (3), 816.9 (3), 586.7 (5), 505.7 (6), 391.0 (6), 373.0 (6), 307.5 (18), 289.4 (14), 154.3 (24), 107.2 (22), 55.0 (20).

C₁₁₀H₁₁₆N₆O₁₂ (1714.2):	Ber.	C 77.08	H 6.82	N 4.90;
	Gef.	C 76.84	H 6.96	N 4.90.

4.2.3.16 Bichromophor 85



Bichromophor **84** (0.110 g, 0.064 mmol) wird in Propionsäure (110 mL) gelöst und unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Der Ansatz wird mit Eisenpulver (1.10 g, 19.7 mmol) und dann tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure (5.5 mL) versetzt und anschließend 105 min bei 150 °C refluxiert. Weiteres Eisenpulver (0.500 g, 9.01 mmol) sowie weitere konzentrierte Salzsäure (2.3 mL) werden hinzugegeben und der Ansatz weitere 105 min bei 150 °C refluxiert. Die abgekühlte Suspension wird auf Eiswasser gegeben, anschließend mehrmals mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH 60:1. Das Produkt wird als rote, kaum fluoreszierende Bande eluiert, das Laufmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Farbstoff über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

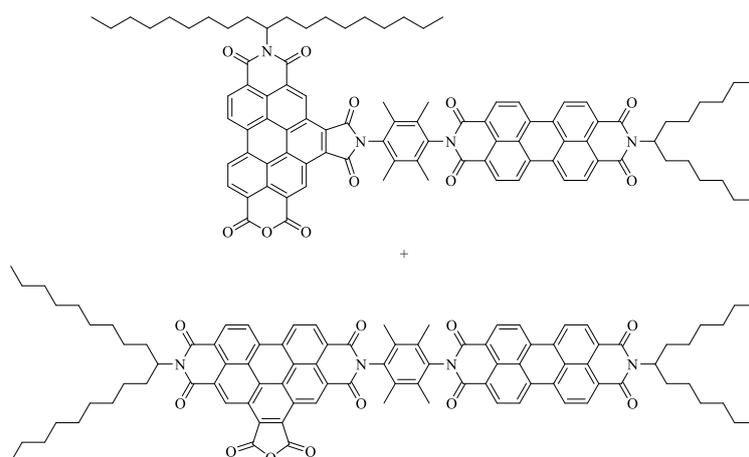
Ausbeute: 0.036 g (0.021 mmol, 33.3%) roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 60:1) = 0.70.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3020 (w), 2957 (m), 2924 (s), 2854 (m), 2350 (w), 1714 (m), 1663 (m), 1595 (m), 1463 (m), 1407 (w), 1366 (m), 1343 (m), 1326 (m), 1260 (m), 1216 (m), 1122 (m), 1076 (m), 1020 (m), 963 (w), 812 (w), 750 (s), 667 (m) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%): 1728.8 (1), 1687.0 (1) $[M + 3H]^+$, 1683.9 (1) $[M]^+$, 1669.0 (2), 1654.9 (2), 1404.4 (1).

4.2.3.17 Bichromophore 86a + 86b



10-(1-Nonyldecyl)-1*H*-furo[3',4':4,5]isochromeno[4',5',6':7,8,9]pyreno[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,5,7,9,11(10*H*)-hexaon (**50**) (0.050 g, 0.067 mmol) und 2-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**74**) (0.101 g, 0.140 mmol) werden in Chinolin (2.0 mL) 20 h bei 160 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird mit 2 M Salzsäure versetzt, 30 min bei RT gerührt und anschließend solange mit Chloroform extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Die weitere Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl_3 /Methanol = 50:1, anschließend ein weiteres Mal über Kieselgel mit CHCl_3 /Methanol = 20:1. Nach Entfernen

des Lösungsmittels wird das Produkt in wenig CHCl_3 aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.092 g (0.063 mmol, 95.2%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 50:1) = 0.87.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2853 (m), 1778 (w), 1742 (w), 1698 (s), 1659 (s), 1627 (m), 1593 (s), 1578 (m), 1523 (w), 1506 (w), 1456 (m), 1432 (m), 1404 (m), 1363 (m), 1338 (vs), 1279 (m), 1266 (m), 1250 (s), 1224 (m), 1173 (m), 1123 (m), 1065 (m), 1017 (m), 963 (m), 852 (m), 810 (s), 787 (m), 765 (m), 747 (s), 722 (m), 667 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.75-0.90 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.12-1.45 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.82-1.91 (m, 2 H, β - CH_2), 1.91-2.00 (m, 2 H, β - CH_2), 2.17-2.41 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.20 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 2.29 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 5.15-5.23 (m, 1 H, NCH), 5.27-5.36 (m, 1 H, NCH), 8.63-8.86 (m, 8 H, 8 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.18-9.31 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 9.48-9.56 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 10.59 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 10.65 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 367.6 (0.38), 408.4 (0.16), 433.6 (0.35), 461.8 (0.63), 491.2 (0.63), 527.8 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 434.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.4 (1.00), 577.6 (0.51), 628.0 (0.12) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.5 (1.00), 577.4 (0.51), 625.7 (0.12) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 434.0 nm, E_{434.0 nm / 1 cm} = 0.0124, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.64.

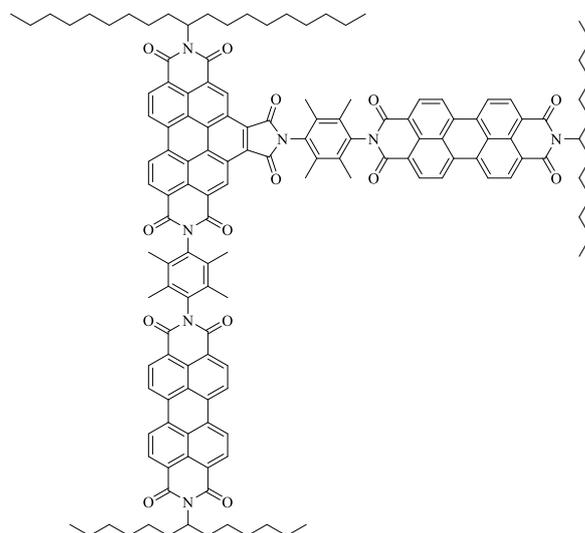
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 491.0 nm, E_{491.0 nm / 1 cm} = 0.0220, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.71.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 1454.8 (5) [M + H]⁺, 1272.5 (4), 1188.3 (3), 1006.1 (4), 844.1 (2), 661.8 (3), 521.7 (9), 373.5 (38), 345.5 (28), 55.2 (100).

HRMS (C₉₄H₉₂N₄O₁₁): Ber. *m/z*: 1452.6763; Δ = -0.00057
 Gef. *m/z*: 1452.6820.

4.2.3.18 Trichromophor **87**



Ein Gemisch aus den Bichromophoren **86a** und **86b** (0.040 g, 0.028 mmol) und 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**74**) (0.040 g, 0.055 mmol) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat werden in Chinolin (1.0 mL) 4 d bei 160 °C gerührt. Der Ansatz wird auf

halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, dann in CHCl₃ aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Reindarstellung des Farbstoffes gelingt durch mehrmalige säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH 60:1, CHCl₃/MeOH 200:1 und CHCl₃. Das Produkt wird als intensiv fluoreszierende, orangefarbene Bande eluiert. Der Farbstoff wird in CHCl₃ aufkonzentriert und mit MeOH gefällt, anschließend über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.005 g (0.002 mmol, 8%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 200:1) = 0.28.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3552 (Vw), 2952 (w), 2923 (m), 2854 (w), 2360 (w), 2341 (w), 1770 (w), 1698 (s), 1660 (s), 1628 (w), 1593 (s), 1578 (m), 1523 (w), 1506 (w), 1456 (w), 1432 (w), 1405 (m), 1364 (m), 1337 (vs), 1327 (s), 1250 (m), 1200 (m), 1174 (m), 1123 (w), 1107 (w), 1018 (w), 963 (w), 851 (m), 843 (m), 811 (s), 767 (w), 747 (s), 722 (w), 660 cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.76-0.90 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.14-1.45 (m, 60 H, 30 × CH₂), 1.82-1.91 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 1.91-2.01 (m, 2 H, β -CH₂), 2.18 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.20 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.21-2.28 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.22 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.30 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.30-2.43 (m, 2 H, β -CH₂), 5.16-5.23 (m, 2 H, 2 × NCH), 5.28-5.38 (m, 1 H, NCH), 8.64-8.87 (m, 16 H, 16 × CH_{perylene}), 9.22-9.38 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylene}), 9.57 (dd, ³J(H,H) = 13.8 Hz, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{benzoperylene}), 10.59-10.68 (m, 1 H, CH_{benzoperylene}), 10.72 (s, 1 H, CH_{benzoperylene}) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.0, 15.4, 15.9, 21.5, 22.6, 26.9, 27.0, 27.7, 29.2, 29.6, 29.7, 31.7, 31.8, 32.4, 45.3, 54.8, 123.2, 123.3, 126.5, 126.9, 127.7, 129.6, 130.2, 132.0, 132.8, 134.1, 162.8$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 371.6 (0.25), 411.6 (0.11), 436.8 (0.27), 466.2 (0.50), 490.2 (0.63), 527.2 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 535.2 (1.00), 577.4 (0.51), 627.4 (0.12) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.6 (1.00), 576.2 (0.51), 627.4 (0.12) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437.0$ nm, $E_{437.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0136$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.76.

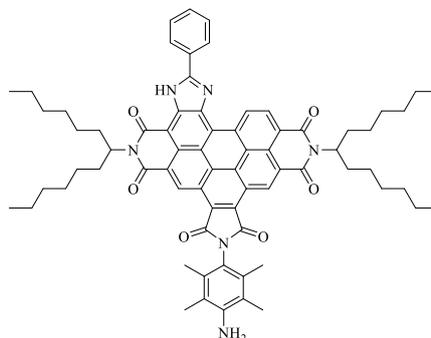
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 490.0$ nm, $E_{490.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0321$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.91.

MS (FAB⁺): m/z (%): 2156.0 (1) [$M + 2 \text{ H}$]⁺.

MS (MALDI⁻, Anthracen): 2154.2 [M]⁻.

4.2.3.19 *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimid 88*



S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen (**46**) (0.200 g, 0.207 mmol) und 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (0.170 g, 1.04 mmol) werden in Chinolin (2.0 mL) gelöst und 20 h bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h gerührt, anschließend 30 min stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit 2 M HCl gewaschen, dann in CHCl₃ aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 2 M HCl gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH 80:1 und ein weiteres Mal über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH 200:1. Das Produkt wird als orangefarbene, kaum fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit MeOH ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.142 g (0.128 mmol, 61.7%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 200:1) = 0.70.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3477 (w), 3401 (w), 3081 (w), 2954 (m), 2924 (m), 2855 (m), 1878 (vw), 1766 (w), 1712 (s), 1702 (m), 1661 (m), 1645 (s), 1622 (m), 1585 (w), 1534 (w), 1467 (m), 1455 (m), 1424 (m), 1393 (m), 1382 (m), 1326 (s), 1317 (vs), 1283 (m), 1262 (w), 1218 (m), 1199 (w), 1181 (w), 1162 (w), 1119 (m), 1057 (w), 1024 (w), 941 (w), 900 (w), 870 (w), 813 (m), 773 (m), 766 (m), 757 (m), 743 (w), 713 (m), 685 (m), 666 (w), 657 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.77-0.88 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 1.14-1.48 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.91-2.05 (m, 2 H, β - CH_2), 2.14-2.30 (m, 2 H, β - CH_2), 2.23 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 2.32-2.47 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.40 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 3.83 (s br., 2 H, NH), 5.25-5.43 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.68-7.77 (m, 3 H, 3 \times CH_{aryl}), 8.43-8.54 (m, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 9.34 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.56 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.95 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.64 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.91 (s br., 1 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.0, 15.6, 22.6, 22.7, 27.0, 27.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.4, 127.8, 129.6, 159.8, 163.4 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 396.0 (0.71), 415.0 (0.96), 489.2 (0.76), 525.0 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 489.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 542.9 (1.00), 583.8 (0.70) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 489.0 nm, $E_{489.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.261, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): <0.01.

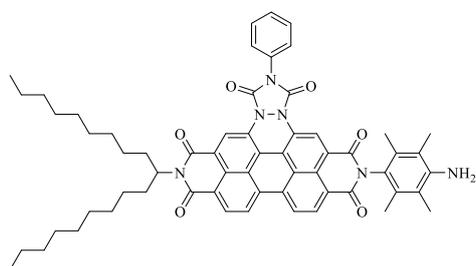
MS (FAB $^+$): m/z (%): 1111.5 (6) [$M + \text{H}$] $^+$, 1110.5 (5) [M] $^+$, 995.5 (2), 929.4 (4), 747.5 (4).

HRMS ($\text{C}_{71}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_6$):

Ber.	m/z : 1110.5983;	Δ = -0.0013
Gef.	m/z : 1110.5996.	

C₇₁H₇₈N₆O₆ (1111.4):	Ber.	C 76.73	H 7.07	N 7.56;
	Gef.	C 76.05	H 7.09	N 7.15.

4.2.3.20 **2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-12-(1-nonyldecyl)-7-phenyl-1H-pyrido-[3',4',5':4,5]naphtha[2,1,8-def]pyrido[3',4',5':4,5]naphtha[8,1,2-hij][1,2,4]triazolo[1,2-b]phthalazin-1,3,6,8,11,13(2H,7H,12H)-hexaon (90)**



12-(1-Nonyldecyl)-7-phenylpyrano[3',4',5':4,5]naphtho[2,1,8-def]pyrido[3',4',5':4,5]-naphtha[8,1,2-hij][1,2,4]triazolo[1,2-b]phthalazin-1,3,6,8,11,13(7H,12H)-hexaon **(40)**
 (0.200 g, 0.241 mmol), 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (0.119 g, 0.722 mmol) sowie eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat werden in Chinolin (2.0 mL) 16 h bei 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf halbkonzentrierte HCl (200 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, in CHCl₃ aufgenommen und gegen 2 M HCl ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird anschließend mehrmals mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel mit CHCl₃/MeOH 200:1. Das Produkt wird als zweite, intensiv grüne Bande eluiert.

Ausbeute: 0.143 g (0.146 mmol, 60.8%) grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 200:1) = 0.35.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3395 (w), 2922 (m), 2852 (m), 2361 (w), 1774 (w), 1724 (s), 1702 (s), 1661 (s), 1597 (m), 1576 (m), 1501 (m), 1459 (m), 1418 (m), 1391 (vs), 1375 (s), 1339 (s), 1296 (vs), 1240 (m), 1190 (m), 1168 (m), 1148 (m), 1114 (m), 979 (m), 926 (m), 847 (m), 826 (m), 808 (s), 742 (s), 729 (s), 684 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, 3J (H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.16-1.35 (m, 28 H, 14 \times CH_2), 1.79-1.88 (m, 2 H, β - CH_2), 2.02 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 2.13 (s, 6 H, 2 \times CH_3), 2.13-2.22 (m, 2 H, β - CH_2), 3.69 (s, 2 H, NH_2), 5.07-5.13 (m, 1 H, α - CH_2), 7.48 (t, 3J (H,H) = 7.4 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.56 (t, 3J (H,H) = 7.9 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 7.62 (d, 3J (H,H) = 7.3 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{phenyl}}$), 8.20-8.53 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.35 (s br., 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.43 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 13.8, 14.1, 15.0, 22.6, 27.0, 29.3, 29.5, 31.8, 32.2, 55.1, 117.8, 118.8, 119.2, 123.6, 123.8, 124.0, 125.2, 125.6, 126.1, 126.6, 127.1, 129.2, 129.5, 130.0, 130.8, 131.7, 132.8, 132.9, 133.7, 134.3, 143.3, 143.6, 161.9, 162.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 300.0 (47000), 350.4 (11600), 395.8 (8100), 419.0 (13400), 443.3 (24300), 649.4 (15400) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 419.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 480.9 (0.30), 534.5 (0.36), 574.0 (0.36) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

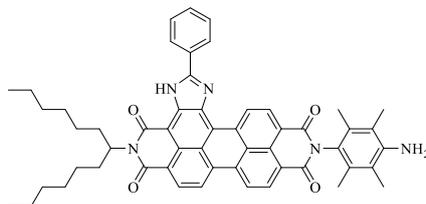
(CHCl_3 , λ_{exc} = 419.0 nm, $E_{419.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0122, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): <0.01.

MS (FAB⁺): m/z (%): 977.5 (61) [$M + H$]⁺, 976.5 (53) [M]⁺, 711.2 (35), 564.2 (78), 417.2 (92), 416.2 (43), 148.2 (100), 147.2 (39).

HRMS (C₆₁H₆₅N₆O₆): Ber. m/z : 977.4966; Δ = 0.0030
 Gef. m/z : 977.4996.

C₆₁H₆₄N₆O₆ (977.2): Ber. C 74.97 H 6.60 N 8.60;
 Gef. C 74.78 H 6.61 N 8.50.

4.2.3.21 *S13-Violettes-OBISIM-Derivat 92*



12-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)imidazo[4,5-*h*]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*,11*H*)-tetraon (**35a**) (0.032 g, 0.046 mmol), 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (0.023 g, 0.139 mmol) und Imidazol (1.00 g) werden mit Toluol (0.5 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (10 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt, mit 2 M Salzsäure gewaschen, in CHCl₃ aufgenommen und mehrmals gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch mit CHCl₃ über Aluminiumoxid basisch Aktivitätsstufe II und ein weiteres Mal mit CHCl₃/MeOH 200:1 über Kieselgel. Das Produkt wird hierbei als violette, kaum fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit MeOH

ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.032 g (0.038 mmol, 82.5%) dunkelvioletter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.40.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410 (w), 2924 (m), 2854 (m), 2361 (w), 2336 (w), 1704 (m), 1687 (s), 1663 (m), 1640 (s), 1624 (s), 1607 (m), 1590 (vs), 1533 (m), 1485 (m), 1469 (m), 1455 (m), 1430 (m), 1412 (m), 1372 (m), 1344 (s), 1328 (vs), 1305 (m), 1254 (s), 1217 (m), 1188 (m), 1160 (m), 1140 (m), 1119 (m), 1055 (m), 1016 (w), 984 (w), 954 (w), 933 (w), 889 (w), 872 (m), 840 (m), 810 (s), 777 (m), 749 (s), 729 (m), 708 (m), 686 (s), 662 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃, 22 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18-1.45 (m, 16 H, 8 × CH₂), 1.89-1.99 (m, 2 H, β -CH₂), 2.11 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.17 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.26-2.38 (m, 2 H, β -CH₂), 3.71 (s, 2 H, NH₂), 5.18-5.30 (m, 1 H, NCH), 7.63-7.69 (m, 3 H, 3 × CH_{aryl}), 8.31 (d br., ³J(H,H) = 6.3 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.51 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.58 (dd, ³J(H,H) = 24.9 Hz, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.65 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.76 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.83 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 10.78 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 11.48 (s, 1 H, NH) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 13.9, 14.0, 15.1, 22.6, 17.0, 27.2, 29.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.3, 32.6, 54.5, 54.6, 118.9, 121.2, 122.5, 122.6, 123.1, 123.4, 124.6, 126.5, 126.9, 127.7, 128.1, 129.4, 129.6, 130.6, 130.9, 131.2, 132.2, 132.4, 135.2, 143.3, 143.9, 157.4, 163.6, 163.7 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 378.0 (0.09), 395.6 (0.10), 441.0 (0.14), 465.0 (0.16), 507.0 (0.17), 544.2 (0.52), 589.4 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 544.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 603.8 (1.00), 654.4 (0.50) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 544.0 nm, $E_{544.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0346, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.04.

MS (FAB⁺): m/z (%): 837.2 (78) [$M + H$]⁺, 836.2 (58) [M]⁺, 507.7 (100), 506.7 (54), 436.6 (22), 148.3 (100), 146.3 (28).

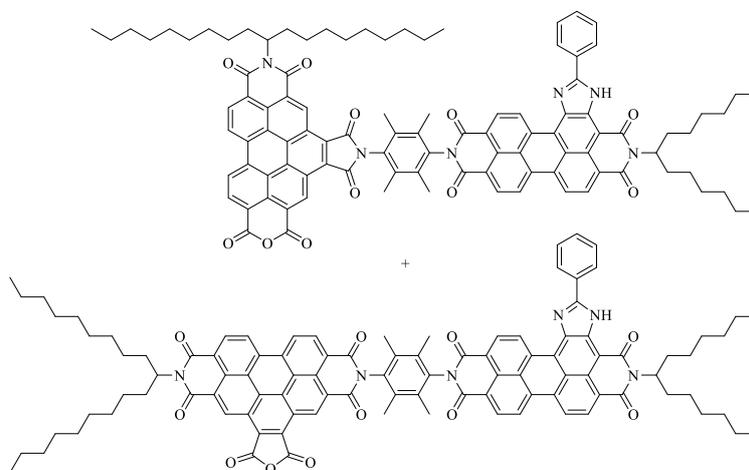
HRMS (C₅₄H₅₄N₅O₄):

Ber.	m/z : 836.4176;	Δ = 0.0017
Gef.	m/z : 836.4159.	

C₅₄H₅₃N₅O₄ (836.1):

Ber.	C 77.58	H 6.39	N 8.38;
Gef.	C 76.99	H 6.63	N 7.90.

4.2.3.22 Bichromophore 93a + 93b



10-(1-Nonyldecyl)-1*H*-furo[3',4':4,5]isochromeno[4',5',6':7,8,9]pyreno[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,5,7,9,11(10*H*)-hexaon (**50**) (0.017 g, 0.022 mmol) und *S13-Violettes-OBISIM-Derivat* **92** (0.028 g, 0.033 mmol) werden in Chinolin (0.7 mL) gelöst und 64 h bei 160 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 30 min bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, anschließend in CHCl₃ aufgenommen und gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und dann säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ aufgereinigt und das Produkt mit CHCl₃/HOAc 20:1 eluiert. Das Produkt wird hierbei als breite violette Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.033 g (0.021 mmol, 93.0%) dunkelgrüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/HOAc 20:1) = 0.62.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3409 (w), 2922 (m), 2853 (m), 2361 (w), 2340 (w), 1779 (w), 1743 (w), 1708 (s), 1690 (m), 1665 (s), 1642 (s), 1625 (m), 1591 (s), 1533 (m), 1485 (w), 1455 (m), 1430 (m), 1411 (m), 1343 (vs), 1253 (s), 1217 (m), 1188 (m), 1120 (m), 1065 (m), 1017 (m), 941 (w), 867 (m), 844 (m), 810 (s), 772 (m), 749 (s), 686 (m), 660 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.13-1.48 (m, 44 H, $22 \times \text{CH}_2$), 1.89-2.04 (m, m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.19-2.41 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.26 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.32 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 5.19-5.36 (m, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 7.57-7.76 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.11-8.25 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.26-8.95 (m, 5 H, $5 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.10-9.25 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 9.32-9.50 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 10.43-10.67 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.80 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 10.86 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 11.47-11.58 (m, 1 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.1, 15.5, 16.0, 21.5, 22.6, 27.1, 27.7, 29.3, 29.6, 29.7, 31.8, 32.4, 45.3, 127.7, 129.5, 129.8, 132.3, 134.0, 163.0 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 319.2 (0.36), 369.0 (0.51), 435.0 (0.45), 462.4 (0.58), 510.4 (0.22), 546.6 (0.57), 590.8 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 462.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 603.4 (1.00), 656.6 (0.51) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 547.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 602.6 (1.00), 656.9 (0.50) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 462.0$ nm, $E_{462.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0226$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.59.

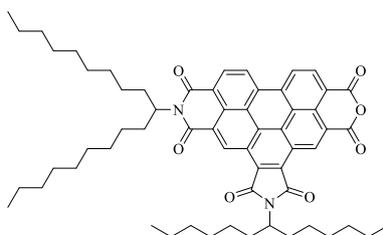
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 547.0$ nm, $E_{547.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0221$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.84.

MS (FAB⁻): *m/z* (%): 1569.6 (12) [*M* + H]⁺, 1568.6 (11) [*M*]⁻, 1303.2 (3), 1108.0 (3), 966.1 (8), 854.0 (9), 749.9 (8), 687.9 (14), 477.6 (18).

HRMS (C₁₀₁H₉₇N₆O₁₁): Ber. *m/z*: 1569.7215; $\Delta = -0.0071$
 Gef. *m/z*: 1569.7286.

4.2.3.23 10-(1-Nonyldecyl)-6-(1-hexylheptyl)isochromeno[4',5',6':7,8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno-[2,1,10-def]isochinolin-1,3,5,7,9,11(6*H*, 10*H*)-hexaon (95)



10-(1-Nonyldecyl)-1*H*-furo[3',4':4,5]isochromeno[4',5',6':7,8,9]pyreno[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,5,7,9,11(10*H*)-hexaon (**50**) (0.100 g, 0.133 mmol) und 1-Hexylheptylamin (0.035 g, 0.173 mmol) werden in Chinolin (2 mL) 18 h bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf halbkonzentrierte HCl (300 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte filtriert, in CHCl₃ aufgenommen und gegen 2 M HCl ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird anschließend mehrmals mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel mit CHCl₃ und anschließend mit CHCl₃/HOAc 20:1. Das Produkt wird als erste, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.073 g (0.078 mmol, 58.8%) brauner Feststoff.

Schmelzpunkt: 220 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 100:1) = 0.44.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3750 (vw), 3082 (w), 2953 (m), 2921 (s), 2852 (m), 2360 (w), 1991 (vw), 1779 (m), 1741 (m), 1706 (vs), 1663 (s), 1626 (m), 1594 (m), 1522 (w), 1456 (m), 1399 (m), 1361 (s), 1328 (s), 1281 (s), 1264 (s), 1223 (m), 1189 (m), 1156 (m), 123 (m), 1062 (m), 1019 (s), 943 (m), 860 (m), 810 (s), 774 (m), 764 (s), 741 (s), 720 (m), 687 (m), 659 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.79 (t, 3J (H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 0.82 (t, 3J (H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.12-1.46 (m, 44 H, 22 \times CH_2), 1.85-1.99 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.24-2.39 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 4.43-4.53 (m, 1 H, α - CH_2), 5.24-5.35 (m, 1 H, α - CH_2), 8.99-9.46 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.32-10.56 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.9, 27.0, 29.0, 29.2, 29.5, 29.7, 31.7, 31.8, 32.4, 32.7, 53.4, 55.4, 118.6, 120.8, 123.7, 124.3, 124.4, 124.6, 125.7, 127.4, 127.6, 127.8, 128.3, 129.4, 131.6, 132.6, 132.8, 134.8, 159.4, 159.8, 168.3, 168.5 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 368.6 (0.61), 408.2 (0.29), 433.4 (0.67), 462.8 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 433.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 477.1 (1.00), 509.3 (0.61) nm.

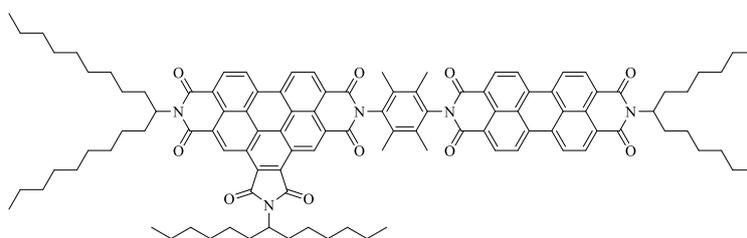
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 433.0 nm, $E_{433.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0429, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.25.

MS (FAB⁺): m/z (%): 933.8 (10) [$M + H$]⁺, 932.8 (8) [M]⁺, 667.5 (15), 497.0 (7), 485.3 (17), 414.0 (6), 55.0 (18).

HRMS (C₆₀H₇₃N₂O₇): Ber. m/z : 933.5418; $\Delta = 0.0001$
 Gef. m/z : 933.5419.

4.2.3.24 Bichromophor 96



10-(1-Nonyldecyl)-6-(1-hexylheptyl)isochromeno[4',5',6':7,8,9]pyrrolo[3',4':4,5]pyreno-[2,1,10-*def*]isochinolin-1,3,5,7,9,11(6*H*,10*H*)-hexaon (**95**) (0.065 g, 0.069 mmol) und 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**74**) (0.100 g, 0.139 mmol) werden 18 h bei 220 °C und 220 W Mikrowellenstrahlung in Chinolin (0.5 mL) gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf 200 mL halbkonzentrierte Salzsäure gegeben und 1 h gerührt, anschließend 30 min altern gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, dann in CHCl₃ aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12. Das Produkt wird als zweite, intensiv orange fluoreszierende Bande eluiert, anschließend in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.017 g (0.010 mmol, 14.9%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12) = 0.37.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2853 (m), 2365 (vw), 1762 (w), 1707 (s), 1661 (s), 1626 (m), 1593 (s), 1579 (m), 1522 (w), 1506 (w), 1456 (m), 1405 (m), 1363 (s), 1325 (vs), 1271 (m), 1247 (m), 1194 (m), 1174 (m), 1139 (w), 1125 (w), 1105 (w), 1017 (w), 963 (w), 944 (w), 882 (w), 842 (m), 811 (s), 767 (m), 746 (s), 721 (m), 667 (m), 660 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.86 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.15-1.48 (m, 60 H, $30 \times \text{CH}_2$), 1.85-1.93 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 1.93-2.01 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.21 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.24 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.25-2.35 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.35-2.44 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 4.51 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 10.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 1 H, NCH), 5.23 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.4$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 1 H, NCH), 5.30-5.41 (m, 1 H, NCH), 8.69-8.81 (m, 6 H, $6 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 8.85 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 9.21-9.37 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 9.54 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 20.7$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 10.54-10.65 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$), 10.68 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylene}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 12.9, 12.9, 14.3, 21.5, 21.5, 25.8, 25.8, 25.9, 27.9, 28.1, 28.1, 28.4, 28.4, 28.6, 30.6, 30.7, 30.7, 31.3, 31.6, 121.8, 122.0, 122.1, 122.2, 122.2, 122.6, 122.9, 123.1, 123.8, 124.0, 124.1, 125.4, 125.7, 126.3, 127.0, 127.1, 127.3, 128.5, 129.1, 129.5, 129.8, 130.9, 131.0, 131.6, 131.7, 132.9, 132.9, 133.1, 133.3, 134.1, 161.3, 161.7, 161.7, 161.9, 167.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 371.6 (37900), 411.0 (17000), 436.4 (41800), 466.4 (71700), 489.6 (57500), 526.8 (86300) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 436.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 533.9 (1.00), 576.5 (0.50), 625.9 (0.12) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 490.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 534.8 (1.00), 577.8 (0.50), 625.7 (0.11) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 436.0 nm, E_{436.0 nm / 1 cm} = 0.0138, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.74.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 490.0 nm, E_{490.0 nm / 1 cm} = 0.0189, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.94.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1634.9 (9) [M + H]⁺, 1453.8 (5), 1368.7 (5), 1187.5 (3), 1004.4 (3).

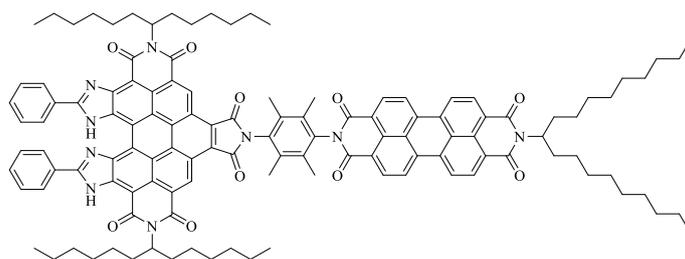
HRMS (C₁₀₇H₁₂₀N₅O₁₀): Ber. m/z: 1634.9035; Δ = -0.0399

Gef. m/z: 1634.9434.

C₁₀₇H₁₁₉N₅O₁₀ (1635.2): Ber. C 78.60 H 7.34 N 4.28;

Gef. C 78.39 H 7.61 N 4.29.

4.2.3.25 Bichromophor 97



S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylen **48** (0.038 g, 0.035 mmol) und 2-(4-Amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-9-(1-nonyldecyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**61**) (0.042 g, 0.052 mmol) werden in Chinolin (2.0 mL) gelöst und 20 h bei 160 °C gerührt. Der abgekühlte Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 30 min bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, anschließend in CHCl₃ aufgenommen und gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und dann säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃/MeOH 200:1 aufgereinigt. Das Produkt wird hierbei als leuchtend rote, intensiv fluoreszierende Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.010 g (0.005 mmol, 15.2%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 200:1) = 0.82.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3382 (w), 3077 (vw), 2953 (w), 2922 (m), 2852 (m), 2361 (w), 2338 (w), 1769 (w), 1714 (m), 1699 (m), 1660 (s), 1631 (m), 1593 (m), 1578 (m), 1548 (w), 1532 (w), 1506 (w), 1483 (w), 1458 (m), 1435 (m), 1419 (m), 1404 (m), 1378 (m), 1337 (vs), 1315 (s), 1253 (m), 1196 (m), 1123 (m), 1071 (w), 1026 (w), 944 (w), 918 (vw), 898 (w), 851 (m), 811 (s), 770 (m), 762 (m), 747 (m), 708 (m), 688 (m), 667 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 18 H, 6 × CH₃), 1.13-1.66 (m, 60 H, 30 × CH₂), 1.82-1.91 (m, 2 H, β-CH₂), 1.97-2.15 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.17-2.61 (m, 6 H, 3 × β-CH₂), 5.16-5.23 (m, 1 H, NCH), 5.27-5.55 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.38-7.50 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.55-7.64 (m, 1 H, CH_{aryl}), 7.66-7.75 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.81 (t, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 1 H, CH_{aryl}), 8.23-8.35 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.36-8.53 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}),

8.66-8.78 (m, 6 H, 6 × CH_{perylene}), 8.84 (dd, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(H,H) = 2.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 10.80 (s, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 12.43 (s, 2 H, 2 × NH) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 15.5, 15.9, 21.5, 22.6, 27.0, 27.3, 29.3, 29.5, 29.7, 31.8, 32.4, 32.6, 54.8, 123.2, 123.3, 123.4, 126.5, 126.9, 128.5, 128.7, 129.0, 129.6, 129.8, 132.1, 134.4, 135.3, 162.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 315.2 (0.30), 422.6 (0.32), 456.6 (0.25), 491.2 (0.55), 527.8 (1.00), 565.2 (0.40) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 423.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 572.8 (1.00), 622.9 (0.50) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 528.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 574.3 (1.00), 622.0 (0.48) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 423.0 nm, E_{423.0 nm / 1 cm} = 0.0090 Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.31.

Fluoreszenzquantenausbeute

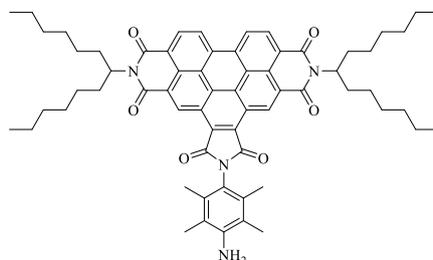
(CHCl₃, λ_{exc} = 528.0 nm, E_{528.0 nm / 1 cm} = 0.0279, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.45.

MS (FAB⁻): m/z (%): 1866.0 (6) [M]⁺, 1685.0 (3), 1503.0 (5), 1237.0 (10), 1236.0 (10), 889.9 (5), 716.7 (43), 645.7 (18), 391.4 (18), 373.4 (22).

HRMS (C₁₂₁H₁₂₈N₉O₁₀): Ber. m/z: 1865.9784; Δ = 0.0078

Gef. m/z: 1865.9706.

4.2.3.26 *N,N''*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*ghi*]-perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid^[77] (**98**)



2,10-Bis(1-hexylheptyl)furo[3'4':4,5]pyreno[2,1,10-*def*:7,8,9-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,5,7,9,11(2*H*,10*H*)-hexaon (**4**) (0.400 g, 0.471 mmol) und 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-diamin (0.464 g, 2.83 mmol) werden mit Chinolin (6 mL) versetzt und der Ansatz 4 h bei 220 °C und 200 W Mikrowellenstrahlung gerührt. Der Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h gerührt, anschließend 30 min altern gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, dann in CHCl₃ aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ und ein weiteres Mal mit Toluol/MeOH 50:1. Der Farbstoff wird als dritte, orangefarbene Bande eluiert, anschließend in CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.336 g (0.338 mmol, 71.7%) gelb-grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[77]: > 250 °C).

R_f (Kieselgel, Toluol/MeOH 50:1) = 0.40.

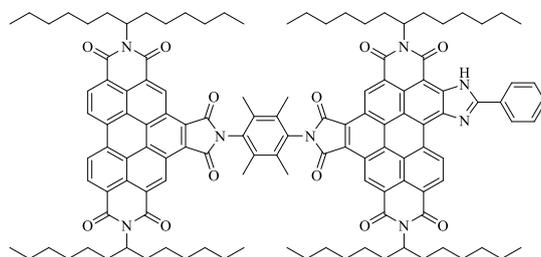
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3405 (w), 2952 (w), 2924 (m), 2855 (w), 1772 (w), 1712 (s), 1661 (s), 1625 (m), 1595 (w), 1521 (w), 1457 (w), 1414 (m), 1394 (w), 1363 (m), 1344 (w), 1316 (vs), 1275 (w), 1250 (w), 1231 (w), 1202 (w), 1174 (w), 1112 (w), 946 (w), 874 (w), 844 (w), 811 (m), 766 (w), 746 (w), 723 (w), 660 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.16-1.44 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.88-1.96 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.18 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.19 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.27-2.38 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 3.81 (br. s, 2 H, NH_2), 5.25-5.34 (m, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 9.14-9.26 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.46 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.50-10.62 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$) ppm.

MS (FAB⁺): m/z (%): 995.3 (58) [M^+], 814.0 (78), 631.7 (41), 484.5 (41), 413.5 (19), 148.3 (100), 55.1 (55).

HRMS ($\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_6$): Ber. m/z : 995.5608; Δ = -0.0030
 Gef. m/z : 995.5638.

4.2.3.27 Bichromophor 99



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid (**98**) (0.030 g, 0.030 mmol) und *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen* (**46**) (0.032 g, 0.033 mmol) werden

18 h bei 220 °C und 250 W Mikrowellenstrahlung in Chinolin (0.6 mL) gerührt. Der Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (100 mL) gegeben und 30 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit halbkonzentrierter Salzsäure gewaschen, dann in CHCl₃ aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃/Isohexan 3:1. Das Produkt wird als intensiv fluoreszierende, orangefarbene Bande eluiert. Der Farbstoff wird in CHCl₃ aufkonzentriert und mit MeOH gefällt, anschließend über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.017 g (0.009 mmol, 29.0%) leuchtend roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Isohexan 3:1) = 0.28.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3415 (w), 3081 (vw), 2953 (w), 2923 (m), 2854 (m), 2361 (w), 2339 (w), 1771 (w), 1720 (s), 1704 (m), 1662 (s), 1646 (m), 1624 (m), 1596 (w), 1533 (w), 1455 (m), 1415 (m), 1378 (m), 1353 (s), 1334 (s), 1316 (vs), 1245 (m), 1220 (m), 1176 (m), 1119 (m), 1057 (v), 1016 (w), 944 (w), 899 (w), 870 (w), 846 (w), 812 (m), 774 (w), 764 (m), 748 (w), 723 (w), 686 (m), 661 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.77-0.90 (m, 24 H, 8 × CH₃), 1.17-1.56 (m, 64 H, 32 × CH₂), 1.90-1.99 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 1.99-2.10 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 22.9-2.52 (m, 8 H, 4 × β -CH₂), 2.38 (s, 6 H, 2 × CH₃), 2.38 (s, 6 H, 2 × CH₃), 5.25-5.45 (m, 4 H, 4 × NCH), 7.71-7.80 (m, 3 H, 3 × CH_{aryl}), 8.45-8.55 (m, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 9.14-9.27 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylen}), 9.35 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.47 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{benzoperylen}), 10.51-10.70 (m, 4 H, 2 × CH_{benzoperylen}), 11.62 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}), 11.90 (s, 1 H, NH) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.0, 16.0, 22.6, 22.6, 27.0, 27.1, 29.2, 29.3, 29.7, 31.8, 31.8, 32.5, 55.3, 123.6, 124.1, 124.8, 125.3, 126.3, 127.2, 127.5, 127.8, 128.4, 129.6, 130.0, 130.9, 131.3, 132.2, 133.4, 134.3, 167.1$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 378.0 (71100), 397.2 (51900), 416.6 (72200), 435.0 (52600), 466.2 (81200), 488.8 (40400), 525.6 (51600) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 435.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 541.0 (1.00), 585.0 (0.58) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 542.0 (1.00), 584.3 (0.58) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 435.0$ nm, $E_{435.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0186$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.48.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 489.0$ nm, $E_{489.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0143$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.59.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1942.8 (7) [$M + 2\text{H}$]⁺, 1941.8 (4) [$M + \text{H}$]⁺, 1760.4 (4), 1579.1 (3), 1578.1 (3), 1213.7 (7), 1198.7 (5), 1008.7 (3), 688.6 (2), 529.5 (8), 484.4 (6).

$\text{C}_{125}\text{H}_{136}\text{N}_8\text{O}_{12}$ (1942.5):	Ber.	C 77.29	H 7.06	N 5.77;
	Gef.	C 77.41	H 7.14	N 5.62.

4.2.4 Synthesen neuer multichromophorer Farbstoffsysteme als molekulare Metamaterialbausteine und entsprechender Vorstufen

4.2.4.1 2,7-Bis(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon^[77] (102)



Isochromeno[6,5,4-*def*]isochromen-1,3,6,8-tetraon (500 mg, 1.86 mmol) und 2,3,5,6-Tetramethylbenzol-1,4-diamin (0.766 g, 4.66 mmol) werden in einer Schmelze aus Imidazol (3.00 g) unter Lichtausschluss 17 h bei 110 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure (15 mL) abgebrochen und der Ansatz 16 h bei RT gerührt. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mehrmals mit 2 M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 387 mg (0.690 mmol, 37.0 %) ockerfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300°C (Lit^[77]: > 300 °C).

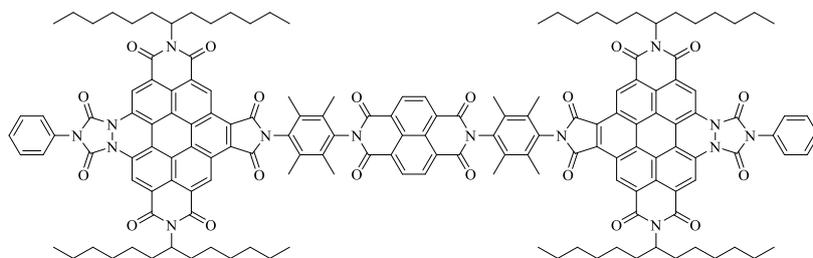
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1709 (m), 1671 (s), 1626 (w), 1578 (m), 1444 (w), 1347 (w), 1321 (s), 1244 (s), 1195 (m), 1116 (w), 976 (m), 874 (w), 850 (m), 767 (m), 757 (w), 667 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 1.20- 1.62 (m, 12 H, 4 × CH₃) 2.02- 2.23 (m, 12 H, 4 × CH₃), 4.78 (s, 4 H, 2 × NH₂), 8.80-8.89 ppm (m, 4 H, 4 × CH_{aryl}).

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 560.5 (18) [M + H]⁺, 559.5 (8) [M]⁺, 413.4 (8), 391.5 (4), 166.2 (5), 69.2 (12).

HRMS (C₃₃H₃₂N₄O₄): Ber. m/z : 560.2420; $\Delta = -0.0030$
 Gef. m/z : 560.2450.

4.2.4.2 16,16'-((1,3,6,8-Tetraoxo-1,3,6,8-tetrahydrobenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-2,7-diyl)bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1-phenylen))bis(7-phenyl-2,12-di(1-hexylheptyl)-1*H*,6*H*-[1,2,4]triazolo[1'',2'':1',2']pyridazino[3',4',5',6':6,7]dipyrido[3',4',5':3,4;3'',4'',5'':9,10]perylene[1,12-*efg*]isoindol-1,3,6,8,11,13,15,17(2*H*,7*H*,12*H*,16*H*)-octaon) (103)



7-Phenyl-2,12-di(1-hexylheptyl)-6*H*-isobenzofuro[4',5',6',7':6,7]dipyrido-
 [3',4',5':3,4;3'',4'',5'':9,10]perylene[1,12-*cde*][1,2,4]triazolo[1,2-*a*]pyridazin-
 1,3,6,8,11,13,15,17(2*H*,7*H*,12*H*)-octaon (**47**) (0.200 g, 0.196 mmol), 2,7-Bis(4-amino-2,3,5,6-
 tetramethylphenyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**102**) (0.052 g,
 0.093 mmol) und Imidazol (3.00 g) werden mit Toluol (1.0 mL) versetzt und 5 h bei 140 °C
 gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 M Salzsäure abgebrochen und der Ansatz über
 Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und
 mehrmals mit 2 M Salzsäure, anschließend mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110 °C
 im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt
 säulenchromatographisch mit CHCl₃/THF 200:1 über Kieselgel und ein weiteres Mal mit
 CHCl₃ über Kieselgel. Das Produkt wird als blaue Bande eluiert, anschließend in wenig
 CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht
 bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.012 g (0.005 mmol, 5.0%) dunkelblauer Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.83.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 2953 (m), 2926 (s), 2856 (m), 1772 (m), 1719 (s), 1666 (s), 1598 (w), 1582 (w), 1522 (w), 1502 (w), 1486 (m), 1458 (m), 1417 (m), 1386 (s), 1344 (s), 1304 (s), 1247 (m), 1199 (w), 1174 (m), 1146 (m), 1120 (m), 1087 (w), 1014 (w), 977 (w), 941 (w), 910 (m), 881 (w), 831 (w), 811 (w), 764 (s), 752 (m), 725 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.84 (t, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.18-1.44 (m, 64 H, 32 × CH₂), 1.89-1.98 (m, 8 H, 4 × β -CH₂), 2.22 (s, 12 H, 4 × CH₃), 2.27-2.36 (m, 8 H, 4 × β -CH₂), 2.32 (s, 12 H, 4 × CH₃), 5.20-5.30 (m, 4 H, 4 × NCH), 7.57 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.66 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 4 H, 4 × CH_{aryl}), 7.75 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 4 H, 4 × CH_{aryl}), 9.01 (s, 4 H, 4 × CH_{naphthalin}), 9.70 (s br., 4 H, 4 × CH_{perylene}), 10.25 (s br., 4 H, 4 × CH_{perylene}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.1, 15.4, 15.9, 21.5, 22.6, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.3, 122.6, 124.3, 126.0, 126.1, 127.0, 127.7, 128.0, 128.4, 129.6, 130.0, 131.8, 132.8, 133.3, 134.4, 143.9, 162.2, 166.5 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 325.8 (0.72), 361.2 (0.61), 384.2 (0.73), 413.4 (1.00), 593.4 (0.18) nm.

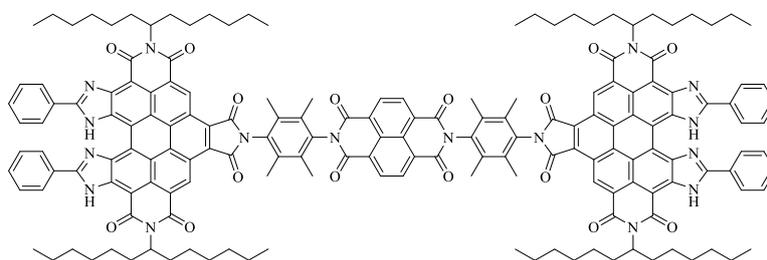
Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 593.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 710.6 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 593.0 nm, E_{593.0 nm / 1 cm} = 0.1773, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.01.

MS (MALDI, Anthracen): 2569.1 [M + 2H]⁺.

4.2.4.3 Trichromophor 104



S13-Grünes-OBISIM-Benzoperylen **48** (0.090 g, 0.083 mmol) und 2,7-Bis(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**102**) (0.047 g, 0.083 mmol) werden 22 h bei 160 °C in Chinolin (2.0 mL) gerührt. Der Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und mit 2 M Salzsäure gewaschen. Der Feststoff wird in CHCl₃ aufgenommen, mehrmals gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel mit CHCl₃/MeOH 200:1. Das Produkt wird dabei als erste, intensiv orange fluoreszierende Bande eluiert, anschließend in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.030 g (0.011 mmol, 13.3%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 200:1) = 0.67.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3745 (vw), 3387 (w), 2954 (m), 2917 (vs), 2849 (s), 2361 (m), 2339 (m), 1770 (w), 1716 (s), 1679 (m), 1663 (m), 1646 (m), 1633 (m), 1581 (w), 1548 (w), 1461 (s), 1418 (m), 1377 (m), 1333 (vs), 1317 (s), 1248 (s), 1197 (m), 1120 (m), 1025 (m), 977 (m), 943 (m), 901 (m), 814 (m), 802 (m), 769 (s), 762 (s), 719 (m), 707 (m), 688 (s), 667 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.80-0.88 (m, 12 H, 4 \times CH_3), 0.90 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.14-1.48 (m, 64 H, 32 \times CH_2), 2.00-2.12 (m, 8 H, 4 \times β - CH_2), 2.26 (s, 12 H, 4 \times CH_3), 2.29-2.40 (m, 8 H, 4 \times β - CH_2), 2.48 (s, 12 H, 4 \times CH_3), 5.35-5.53 (m, 4 H, 4 \times NCH), 7.53-7.84 (m, 12 H, 12 \times CH_{aryl}), 8.34-8.54 (m, 8 H, 8 \times CH_{aryl}), 9.05 (s, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{naphthalin}}$), 10.88 (s br., 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 12.63 (4 H, 4 \times NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 13.0, 20.4, 21.6, 26.6, 28.2, 28.5, 28.6, 29.1, 30.3, 30.8, 31.7, 31.7, 32.1, 32.6, 32.6, 33.4, 33.8, 44.2, 118.0, 122.8, 123.3, 137.3, 146.0, 146.5, 161.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 314.2 (0.78), 359.8 (0.59), 382.0 (0.75), 423.4 (0.88), 526.6 (0.86), 565.2 (1.00) nm.

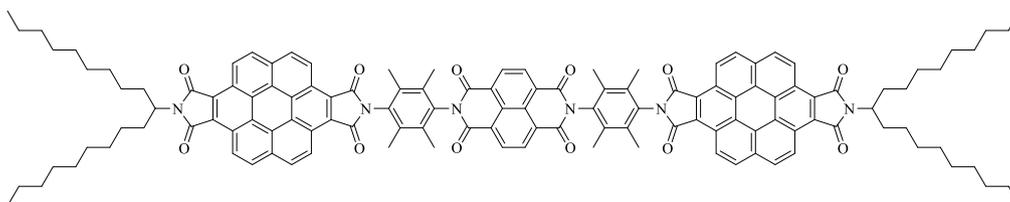
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 527.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 573.7 (1.00), 623.0 (0.50) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 527.0$ nm, $E_{527.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0187$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.45.

MS (MALDI, Anthracen): 2686.4 [$M + \text{H}$] $^-$.

4.2.4.4 11,11'-((1,3,6,8-Tetraoxo-1,3,6,8-tetrahydrobenzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-2,7-diyl)bis(2,3,5,6-tetramethyl-4,1-phenylen))bis(4-(1-nonyldecyl)perylene[1,12-*efg*:6,7-*e'f'g'*]diisoindol-3,5,10,12(4*H*,11*H*)-tetraon) (105)



11-(1-Nonyldecyl)-3*H*-isobenzofuro[4',5',6',7':6,7]perylene[1,12-*efg*]isoindol-3,5,10,12(11*H*)-tetraon (**60**) (0.150 g, 0.212 mmol) und 2,7-Bis(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)benzo[*lmn*][3,8]phenanthrolin-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraon (**102**) (0.057 g, 0.101 mmol) werden 17 h bei 160 °C in Chinolin (2.0 mL) gerührt. Der Ansatz wird auf halbkonzentrierte Salzsäure (300 mL) gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert und mit 2 M Salzsäure gewaschen. Der Feststoff wird in CHCl₃ aufgenommen, mehrmals gegen 2 M Salzsäure ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel mit CHCl₃. Das Produkt wird dabei als erste, intensiv grün fluoreszierende Bande eluiert, anschließend in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.008 g (0.004 mmol, 4.1%) ockerfarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.78.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2920 (m), 2851 (m), 1758 (m), 1713 (s), 1700 (s), 1680 (s), 1618 (w), 1581 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1409 (m), 1363 (s), 1332 (vs), 1247 (s), 1197 (m), 1143 (m), 1112 (m), 1016 (m), 976 (m), 852 (s), 828 (m), 797 (m), 769 (s), 754 (s), 717 (m), 658 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 1.15-1.48 (m, 56 H, $28 \times \text{CH}_2$), 1.96-2.06 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.28 (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 2.37-2.46 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.49 (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 4.54-4.63 (m, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 8.99-9.22 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Coronen}}$), 9.05 (s, 4 H, $4 \times \text{CH}_{\text{Naphthalin}}$), 10.07-10.30 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{Coronen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 13.0, 13.1, 14.4, 15.1, 20.5, 21.6, 21.7, 26.0, 26.7, 28.3, 28.5, 28.5, 28.7, 30.8, 30.9, 31.9, 44.3, 51.7, 122.6, 123.9, 124.7, 126.1, 131.7, 133.7, 168.1, 169.6 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 343.6 (1.00), 379.2 (0.20), 429.8 (0.08), 456.8 (0.10), 487.6 (0.18) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 457.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 491.8 (1.00), 525.5 (0.36) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 457.0$ nm, $E_{457.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0028$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.39.

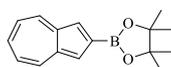
MS (MALDI, Anthracen): 1935.9 [$M + \text{H}$] $^-$.

4.2.5 Synthesen von Azulen-basierten multichromophoren Systemen und Vorstufen

4.2.5.1 2-(2-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan^[105] 106a / 2-(1-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan^[105] 106b

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden Azulen (**1**) (1.13 g, 8.80 mmol), Bis(1,5-cyclooctadien)diiridium(I)dichlorid (0.059 g, 0.088 mmol), 2,2'-Bipyridin (0.062 g, 0.397 mmol) und Bis(pinakolato)dibor (1.02 g, 4.00 mmol) in trockenem Cyclohexan (25 mL) gelöst und 20 h refluxiert. Der Ansatz wird anschließend im Grobvakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 µm) mit Isohexan/EtOAc 5:1 aufgereinigt. Das Produkt wird eluiert und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt.

Regioisomer 106a:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als dritte, blaue Bande.

Ausbeute: 0.760 g (2.99 mmol, 34.0%) blauer Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.66.

Schmelzpunkt: 67 °C (Lit^[105]: 99-100 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 1.40 (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 7.11 (t, $^3J(\text{H,H}) = 9.8$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.57 (t, $^3J(\text{H,H}) = 9.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.76 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$), 8.34 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 300.0 (1.00), 331.4 (0.33), 346.4 (0.43), 357.4 (0.12), 606.6 (0.03) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 331.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 364.3 (0.23), 383.2 (1.00), 405.4 (0.41) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

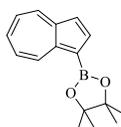
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 331.0$ nm, $E_{331.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.7181$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.01.

MS (DEP/EI): m/z (%): 255.1 (16) $[M + \text{H}]^+$, 254.1 (27) $[M]^+$, 239.1 (6), 195.1 (8), 182.0 (13), 181.0 (91), 180.0 (24), 170.1 (6), 169.1 (19), 168.0 (12), 167.0 (7), 156.0 (11), 155.0 (56), 154.0 (84) $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BO}]$, 153.0 (35), 152.0 (5), 129.0 (12), 128.0 (21), 127.0 (12), 102.0 (6), 77.0 (10), 57.0 (7), 55.0 (5), 43.0 (9), 41.0 (13).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BO}_2$):Ber. m/z : 254.1478; $\Delta = 0.0000$

Gef. m/z : 254.1478.

Regioisomer 106b:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, violette Bande.

Ausbeute: 0.190 g (0.748 mmol, 8.5%) violetter Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.63.

Schmelzpunkt: 55-58 °C (Lit^[105]: 56-57 °C).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 283.8 (0.91), 294.6 (1.00), 337.8 (0.08), 346.2 (0.11), 362.0 (0.10) nm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 255.1 (19) [$M + H$]⁺, 254.1 (100) [M]⁺, 253.1 (24), 239.1 (7), 196.1 (16), 195.1 (9), 182.1 (6), 181.1 (43), 180.0 (10), 172.0 (6), 169.0 (11), 168.0 (16), 156.0 (8), 155.0 (61), 154.0 (82) [C₁₀H₇BO], 153.0 (36), 152.0 (6), 129.0 (14), 128.0 (25), 127.0 (13), 126.0 (6), 102.0 (6), 77.0 (10), 57.0 (6), 43.0 (7), 41.0 (10).

HRMS (C₁₆H₁₉BO₂): Ber. m/z : 254.1478; Δ = 0.0005
Gef. m/z : 254.1473.

4.2.5.2 Nitroethen^[108] (107)



In einem Kolben mit angeschlossener Vigreuxkolonne (15 cm) und Destillationsbrücke werden Phthalsäureanhydrid (12.2 g, 82.4 mmol) und 2-Nitroethanol (5.00 g, 54.9 mmol)

vorgelegt; der Vorlagekolben der Destillationsbrücke wird auf 0 °C gekühlt. Im Grobvakuum (200 mbar) wird der Ansatz unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Sobald eine homogene, klare Lösung vorliegt wird die Temperatur auf 180 °C erhöht und destilliert, bis kein Produkt mehr über geht. Das blassgelbe Nitroethen wird anschließend über CaCl₂ getrocknet. Zur Aufbewahrung wird eine Lösung von Nitroethen in Benzol (11-Gew.%) hergestellt und im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 3.32 g (45.4 mmol, 82.8%) blassgelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 5.73 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1 H, CH_{trans}), 6.61 (d, ³J(H,H) = 14.9 Hz, 1 H, CH_{cis}), 7.08 (ddd, ³J(H,H) = 15.0 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ³J(H,H) = 2.5 Hz, 1 H, NO₂CH) ppm.

MS (DEP/ED): *m/z* (%): 119.2 (2) [C₆H₂O₂N]⁺, 117.0 (2), 86.9 (8), 84.9 (56), 83.9 (2), 82.9 (93), 81.9 (4), 74.0 (13) [*M* + H]⁺, 73.0 (100) [*M*]⁺, 57.0 (19), 49.9 (4), 48.9 (9), 47.9 (14), 47.0 (32), 46.0 (36), 45.0 (12), 44.0 (55), 43.1 (8), 42.1 (7), 41.1 (5).

HRMS (C₂H₃NO₂): Ber. *m/z*: 73.0164; Δ = -0.0004

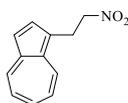
Gef. *m/z*: 73.0168.

4.2.5.3 1-(2-Nitroethyl)azulen^[107] (108a) / 1,3-Bis(2-nitroethyl)azulen^[107] (108b)

Unter Luft- und Sauerstoffausschluss (N₂-Atmosphäre) wird Azulen (**1**) (1.28 g, 10.0 mmol) in Benzol (40 mL) gelöst. Der Ansatz wird unter Rühren auf 60 °C erhitzt, anschließend wird eine Mischung aus Nitroethen als benzolische Lösung (11-Gew.%) (**107**) (2.19 g, 30.0 mmol) und Ameisensäure (1.38 g, 30.0 mmol) über einen Zeitraum von 1 h langsam hinzugegossen. Nach vollendeter Zugabe wird der Ansatz weitere 2 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in Toluol (500 mL) aufgenommen und mehrmals gegen wässrige K₂CO₃-

Lösung (10-Gew.%) und dann gegen Wasser ausgeschüttelt, anschließend über MgSO_4 getrocknet. Die organische Phase wird im Grobvakuum auf ein Volumen von ca. 5 mL eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wird eluiert und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt.

Regioisomer 108a:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, blaue Bande.

Ausbeute: 0.340 g (1.69 mmol, 16.9%) blaues, stark viskoses Öl.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.82.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3665 (vw), 3053 (vw), 3024 (vw), 2956 (vw), 2917 (vw), 2852 (vw), 2750 (vw), 2451 (vw), 2250 (vw), 2105 (vw), 2030 (vw), 1975 (vw), 1937 (vw), 1790 (vw), 1699 (vw), 1576 (m), 1543 (vw), 1507 (w), 1453 (w), 1430 (m), 1394 (s), 1375 (s), 1341 (w), 1296 (w), 1207 (w), 1177 (w), 1149 (w), 1055 (w), 990 (vw), 943 (w), 895 (w), 860 (w), 772 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 3.75 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2 H, CH_2), 4.64 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2 H, O_2NCH_2), 7.12 (dt, $^3J(\text{H,H})$ = 12.2 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 9.7 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.28 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.55 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.7 Hz, 1 H,

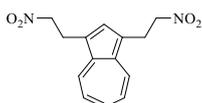
CH_{azulen}), 7.71 (d, ³J(H,H) = 3.7 Hz, 1 H, CH_{azulen}), 8.23 (dd, ³J(H,H) = 9.3 Hz, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{azulen}) ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (E_{rel}) = 278.8 (1.00), 343.4 (0.10), 359.0 (0.06) nm.

MS (DEP/EI): m/z (%): 202.0 (8) [M + H]⁺, 201.0 (46) [M]⁺, 167.0 (10), 166.0 (18), 156.0 (11), 155.0 (71), 154.0 (100) [C₁₂H₁₀], 153.0 (89), 152.0 (46), 151.0 (12), 143.0 (15), 142.0 (7), 141.0 (77), 140.0 (7), 139.0 (17), 129.0 (17), 128.0 (29), 126.0 (9), 115.0 (32) [C₉H₇], 77.0 (9), 76.0 (11) [C₆H₄], 75.0 (6), 63.0 (8), 51.0 (7).

HRMS (C₁₂H₁₁NO₂): Ber. m/z: 201.0790; Δ = 0.0013
Gef. m/z: 201.0777.

Regioisomer **108b**:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als dritte, blaue Bande.

Ausbeute: 1.27 g (4.63 mmol, 46.3%) tiefblauer Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.58.

Schmelzpunkt: 92-94 °C (Lit^[107]: 95-96 °C).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2973 (vw), 1557 (m), 1538 (m), 1450 (w), 1434 (w), 1379 (w), 1329 (w), 1295 (vw), 1269 (vw), 1210 (vw), 1187 (w), 1069 (vw), 1004 (vw), 945 (vw), 917 (vw), 885 (w), 870 (w), 847 (vw), 788 (vw), 760 (vw), 750 (m), 650 (w), 612 (w), 594 (w), 576 (w) cm^{-1} .

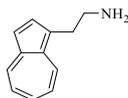
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 3.70 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 4.62 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 4 H, $2 \times \text{O}_2\text{NCH}_2$), 7.12 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.8 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.54-7.60 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$), 8.17 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.4 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 300.0 (1.00), 346.6 (0.52), 363.8 (0.45), 598.0 (0.04) nm.

MS (DEP/ED): m/z (%): 275.0 (10) $[M + \text{H}]^+$, 274.0 (57) $[M]^+$, 228.1 (41) $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}_2]$, 227.0 (37), 214.0 (26), 182.1 (15), 181.1 (81), 180.0 (68), 179.0 (18), 178.0 (12), 169.0 (10), 168.0 (20), 167.0 (100) $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}]$, 166.0 (31), 165.0 (68), 154.0 (20), 153.0 (65), 152.0 (49), 151.0 (12), 141.0 (19), 139.0 (12), 128.0 (19) $[\text{C}_{10}\text{H}_8]$, 115.0 (15), 89.0 (14), 77.0 (15), 76.0 (25).

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 274.0954; Δ = 0.0007
Gef. m/z : 274.0947.

4.2.5.4 2-(1-Azulenyl)ethan-1-amin^[107] (109a)



1-(2-Nitroethyl)azulen (**108a**) (0.127 g, 0.633 mmol) und Eisenpulver (0.672 g, 12.0 mmol) werden mit Methanol (10 mL) und Wasser (4 mL) versetzt. Anschließend wird konzentrierte Salzsäure (4 mL) hinzugegeben und der Ansatz 1.5 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen

wird der Ansatz auf Eiswasser (200 mL) gegeben und das Gemisch mit konzentrierter Natronlauge basisch gestellt, wobei ein Farbumschlag von dunkelblau nach dunkelgrün zu beobachten ist. Das Gemisch wird mehrmals mit CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 0.026 g (0.152 mmol, 24.1%) blauer Feststoff.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 9:1) = 0.59.

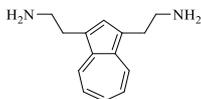
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3308 (vw, br), 1652 (w, br), 1575 (w), 1534 (w), 1454 (w), 1394 (w), 1247 (w), 1215 (w), 1097 (m, br), 943 (w), 879 (w), 745 (s), 664 (m), 613 (m), 572 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 3.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.71 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 7.16 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.7 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.20 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.62 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.7 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.78 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.7 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 8.30 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 9.9 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 1.5 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$), 9.65 (m, 2 H, NH_2) ppm.

MS (DEP/ED): m/z (%): 171.1 (7) $[\text{M}]^+$, 170.0 (3) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 154.0 (2), 142.0 (13), 141.0 (66) $[\text{C}_{11}\text{H}_9]$, 139.0 (7), 128.0 (2), 117.9 (3), 115.0 (14) $[\text{C}_9\text{H}_7]$, 86.9 (11), 84.9 (71), 83.9 (3), 82.9 (100) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}]$, 81.9 (2), 49.9 (3), 69.9 (1), 48.9 (6), 47.9 (11), 46.9 (21), 45.0 (8), 44.0 (2), 43.0 (2).

HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$):

Ber.	m/z : 171.1048;	Δ = 0.0006
Gef.	m/z : 171.1042.	

4.2.5.5 2,2'-(Azulen-1,3-diyl)bis(ethan-1-amin) (**109b**)

1,3-Bis(2-nitroethyl)azulen (**108b**) (0.100 g, 0.365 mmol) und Eisenpulver (0.672 g, 12.0 mmol) werden mit Methanol (10 mL) und Wasser (4 mL) versetzt. Anschließend wird konzentrierte Salzsäure (4 mL) hinzugegeben und der Ansatz 1.5 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf Eiswasser (400 mL) gegeben und das Gemisch mit konzentrierter Natronlauge basisch gestellt, wobei ein Farbumschlag von dunkelblau nach dunkelgrün zu beobachten ist. Das Gemisch wird mehrmals mit CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 0.071 g (0.331 mmol, 90.9%) dunkelblauer Feststoff.

Schmelzpunkt: 60-61 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3343 (w), 3262 (s), 3179 (w, br), 2902 (m), 2849 (w), 1568 (m), 1519 (w), 1440 (m), 1369 (m), 1340 (w), 1210 (w), 1187 (w), 1087 (m), 1047 (m), 1017 (w), 987 (m), 942 (m), 893 (m), 866 (m), 850 (m), 813 (m), 740 (s), 611 (m), 582 (m) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 300.0 (1.00), 350.8 (0.34), 367.8 (0.25), 622.8 (0.02) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 351.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 382.1 (0.83), 393.1 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 351.0 \text{ nm}$, $E_{351.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 1.0530$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): <0.01.

MS (DEP/EI): m/z (%): 214.1 (18) [M]⁺, 186.1 (8), 185.1 (53), 184.1 (81) [C₁₃H₁₄N], 182.0 (9), 169.0 (7), 168.0 (10), 167.0 (32), 165.0 (11), 157.0 (7), 156.0 (52), 155.0 (100) [C₁₂H₁₁], 154.0 (40), 153.0 (36), 152.0 (31), 151.0 (7), 142.0 (8), 141.0 (16), 139.0 (8), 128.0 (11), 127.0 (7), 115.0 (15), 84.9 (34), 82.9 (51) [C₄H₇N₂], 46.8 (9), 43.7 (7).

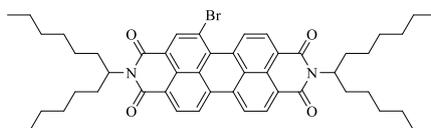
HRMS (C₁₂H₁₁NO₂): Ber. m/z : 214.1470; $\Delta = 0.0008$

Gef. m/z : 214.1462.

4.2.5.6 5-Brom-2,9-di(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (110a) / 5,13-Dibrom-2,9-bis(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (110b) / 5,12-Dibrom-2,9-bis(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (110c)

Eine Lösung aus 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (**3**) (1.00 g, 1.32 mmol) und Brom (4.60 mL, 89.8 mmol) in Dichlormethan (60 mL) wird 7 d bei RT gerührt. Der Überschuss an Brom wird durch N₂-Einleitung (Waschflasche mit Na₂S₂O₃-Lsg.) und Zugabe wässriger Natriumthiosulfatlösung entfernt. Der Ansatz wird anschließend unter vermindertem Druck eingeeengt, die wässrige Phase abdekantiert und mehrmals mit CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit Chloroform, eine Auftrennung der Isomere **110b** + **110c** gelang hierbei nicht. Das Produkt wird eluiert und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt.

Regioisomer 110a:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, intensiv orange fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.233 g (0.279 mmol, 21.1%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 37 °C (Lit^[26a]: 136-138 °C).

R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.83.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (s), 2922 (s), 2854 (s), 1700 (s), 1657 (vs), 1591 (s), 1505 (vw), 1456 (m), 1442 (m), 1415 (w), 1398 (s), 1385 (s), 1359 (w), 1343 (s), 1325 (s), 1278 (m), 1242 (s), 1205 (w), 1187 (w), 1178 (w), 1135 (w), 1107 (w), 968 (w), 921 (w), 848 (m), 835 (w), 808 (s), 790 (w), 744 (s), 727 (m), 674 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.19-1.38 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.81-1.90 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.19-2.2.9 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.13-5.22 (m, 2 H, 2 × NCH), 8.62 (dd, ³J(H,H) = 8.1 Hz, ³J(H,H) = 2.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 8.64-8.77 (m, 3 H, 3 × CH_{perylene}), 8.87-8.99 (m, 1 H, CH_{perylene}), 9.79 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1 H, CH_{perylene}) ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*E*_{rel}) = 458.0 (0.26), 489.0 (0.66), 528.0 (1.00) nm.

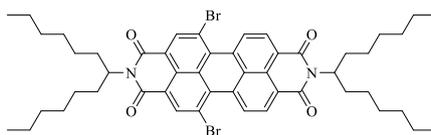
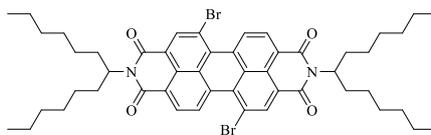
Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 480.0 \text{ nm}$): λ_{max} (I_{rel}) = 539.0 (1.00), 581.0 (0.56), 631.0 (0.14) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 480.0 \text{ nm}$, $E_{480.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0229$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.91.

MS (FAB): m/z (%): 833.0 (60) $[M + H]^+$, 832.0 (50) $[M]^+$, 652.0 (55), 471.0 (60), 154.0 (100), 136.0 (65), 55.0 (27).

Regioisomere 110b + 110c:



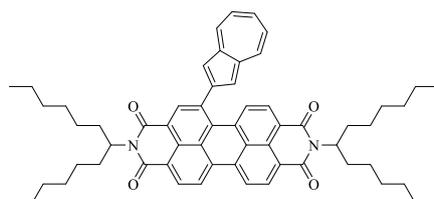
Säulenchromatographische Aufreinigung: Als erste, intensiv orange fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.342 g (0.375 mmol, 28.3%) roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3) = 0.91.

MS (FAB): m/z (%): 913.0 (45) $[M + H]^+$, 912.0 (40) $[M]^+$, 732.0 (87), 549.0 (100), 548.0 (53), 470.0 (20), 55.0 (35).

4.2.5.7 **5-(2-Azulenyl)-2,9-di(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (111)**



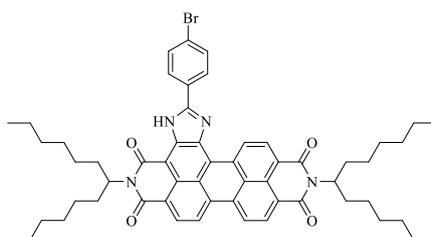
5-Brom-2,9-di(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (**110a**) (0.160 g, 0.200 mmol) und 2-(2-Azulenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106a**) (0.080 g, 0.300 mmol) werden unter Luftausschluss (Ar-Schutzgas) in absolutem Toluol (45 mL) gelöst und 20 min bei 85 °C gerührt. Der Ansatz wird mit Ethanol absolut (2 mL), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.020 g, 0.020 mmol) sowie wässriger 2 M Kaliumcarbonatlösung (0.5 mL) versetzt und anschließend 20 h bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die organische Phase abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mehrmals mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss über Kieselgel mit $CHCl_3$. Trotz möglichst kurzer Verweildauer des Farbstoffs auf dem Säulenmaterial und Lichtausschluss kommt es hierbei zur fast vollständigen Zersetzung des Produkts.

Ausbeute: in Spuren.

R_f (Kieselgel, $CHCl_3$) = 0.92.

MS (MALDI, Anthracen): 879.0 (100) $[M]^+$, 731.0 (10), 548.0 (50), 514.0 (60), 485.0 (55), 256.0 (70).

4.2.5.8 **2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-bromphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon^[75] (112)**



2,9-Bis(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (**3**) (0.230 g, 0.310 mmol) und Natriumamid (0.230 g, 5.90 mmol) werden in einer Schmelze aus 4-Brombenzonnitril (17.0 g, 93.4 mmol) suspendiert und 3 h bei 165 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das 4-Brombenzonnitril destillativ im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand mit einem 1:1-Gemisch (300 mL) aus CHCl_3 und 2 M HCl versetzt und 16 h bei RT gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform und *iso*-Hexan (2:1) aufgereinigt und als intensiv rot fluoreszierende Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Farbstoff in wenig CHCl_3 aufkonzentriert, mit MeOH ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.056 g (0.059 mmol, 19.4%) violetter Feststoff.

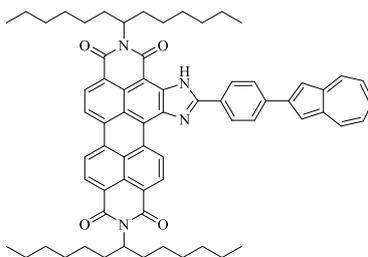
Schmelzpunkt: > 300 °C (Lit^[75]: > 250 °C).

R_f (Kieselgel, CHCl_3) = 0.80.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2951 (m), 2922 (m), 2854 (m), 1694 (s), 1654 (s), 1591 (s), 1577 (s), 1527 (s), 1456 (m), 1429 (m), 1404 (s), 1372 (m), 1338 (s), 1309 (s), 1248 (s), 1196 (m), 1173 (s), 1125 (m), 1105 (m), 1025 (m), 963 (m), 845 (s), 810 (s), 803 (s), 750 (s), 667 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.82 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.18-1.42 (m, 32 H, $16 \times \text{CH}_2$), 1.84-1.95 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.22-2.35 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 5.17-5.24 (m, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 7.69 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.22-8.27 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.63-8.87 (m, 5 H, $5 \times \text{CH}_{\text{perylene}}$), 10.79 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{perylene}}$), 11.57 (s, 1 H, NH) ppm.

4.2.5.9 5-(4-Azulen-2-ylphenyl)-2,11-di(1-hexylheptyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (113)



2,11-Bis(1-hexylheptyl)-5-(4-bromphenyl)imidazolo[4',5':3,4]anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,10,12(2H,11H)-tetraon (**112**) (0.060 g, 0.070 mmol) wird unter Luftausschluss (Ar-Schutzgas) in absolutem Toluol (10 mL) gelöst und 20 min bei 80 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2-(Azulen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106a**) (0.030 g, 0.100 mmol), Ethanol absolut (0.5 mL), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) (0.010 g, 0.010 mmol) sowie wässriger 2 M Kaliumcarbonatlösung (0.16 mL) versetzt und anschließend 20 h bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird die organische Phase

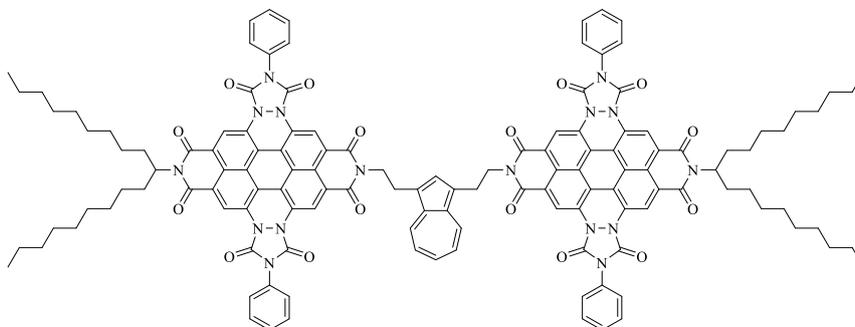
abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden mehrmals mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss über Kieselgel (Korngröße 40-63 μm) mit CHCl_3 als Laufmittel.

Ausbeute: in Spuren.

R_f (Kieselgel, CHCl_3) = 0.60.

MS (MALDI, Anthracen): 997.0 (100) $[M]^+$, 950.0 (20), 850.0 (20), 814.0 (25).

4.2.5.10 Trichromophor 114



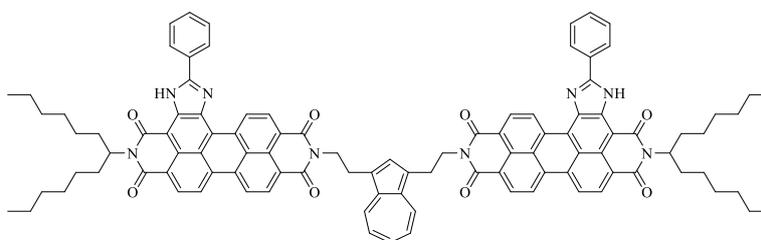
2,2'-(Azulen-1,3-diyl)bis(ethan-1-amin) (**109b**) (0.084 g, 0.392 mmol), *S19-MIMA-PTAD* (2x) **41** (0.010 g, 0.010 mmol) und Imidazol (4.00 g) werden mit Toluol (1 mL) versetzt und unter Lichtausschluss 5.5 h bei 150 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (25 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals gegen CHCl_3 ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Die Aufreinigung des Farbstoffs erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss mit Toluol/Aceton/HOAc 12:1:0.12 über

Kieselgel und ein weiteres Mal mit einem Laufmittelgemisch aus CHCl_3 und HOAc über Kieselgel, wobei die Polarität des Laufmittels schrittweise gesteigert wird (100:1, 2:1, 1:1).

Ausbeute: in Spuren.

MS (MALDI, Anthracen): 2184.9 $[M]^+$.

4.2.5.11 Trichromophor 115



12-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)imidazo[4,5-*h*]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*,11*H*)-tetraon (**35a**) (0.169 g, 0.246 mmol), 2,2'-(Azulen-1,3-diyl)bis(ethan-1-amin) (**109b**) (0.072 g, 0.333 mmol), Imidazol (3.00 g) und eine Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat werden mit Toluol (0.5 mL) versetzt und unter Lichtausschluss 8 h bei 150 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 m Salzsäure (25 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss über Kieselgel, wobei die Polarität des Laufmittelgemischs aus CHCl_3 und Methanol schrittweise gesteigert wird (300:1, 200:1, 100:1). Das Produkt wird hierbei als violette Bande eluiert, in wenig CHCl_3 aufkonzentriert, mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.020 g (0.013 mmol, 5.3%) dunkelvioletter Feststoff.

Schmelzpunkt: 248 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol 200:1) = 0.18.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3531 (w), 3413 (w), 3064 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (w), 2349 (w), 2279 (w), 1962 (w), 1688 (m), 1655 (m), 1641 (m), 1623 (m), 1607 (m), 1591 (m), 1533 (w), 1486 (w), 1454 (m), 1434 (m), 1412 (m), 1374 (m), 1342 (s), 1304 (m), 1257 (m), 1239 (m), 1225 (m), 1176 (w), 1166 (w), 1121 (m), 1054 (w), 1025 (w), 1000 (w), 953 (w), 918 (w), 870 (w), 842 (w), 830 (w), 810 (m), 776 (m), 748 (m), 705 (w), 685 (m), 633 (w), 587 (m), 555 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 377.8 (0.15), 395.8 (0.15), 442.4 (0.19), 465.6 (0.20), 511.0 (0.23), 546.2 (0.62), 590.6 (1.00) nm

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 351.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 605.9 (1.00), 658.7 (0.64) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 368.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 605.1 (1.00), 657.6 (0.65) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 546.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 606.6 (1.00), 656.1 (0.62) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 351.0 nm, $E_{351.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0635, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): <0.08.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 368.0 nm, $E_{368.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0647, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): <0.08.

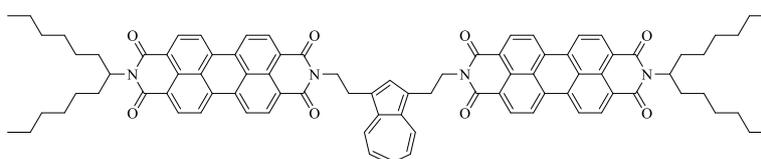
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 546.0 nm, $E_{546.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.2732, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.13.

MS (FAB⁻): *m/z* (%): 1589.0 (1), 1572.0 (1), 1557.0 (1) [*M*]⁺, 1544.0 (1).

MS (MALDI, Anthracen): 1555.0 [*M* – 2 H]⁻.

4.2.5.12 9,9'-(Azulen-1,3-diylbis(ethan-2,1-diyl))bis(2-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f'])diisochinolin-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-tetraon (116)



9-(1-Hexylheptyl)-1*H*-isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*)-tetraon (**31**) (0.380 g, 0.662 mmol), 2,2'-(Azulen-1,3-diyl)bis(ethan-1-amin) (**109b**) (0.071 g, 0.331 mmol) und Imidazol (4.00 g) werden mit Toluol (1 mL) versetzt und unter Lichtausschluss 5 h bei 150 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (25 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D3-Glasfritte abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss über Kieselgel mit CHCl₃/HOAc 100:1. Das Produkt wird in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.105 g (0.079 mmol, 23.9%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Methanol 100:1) = 0.92.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3606 (vw), 3382 (vw), 3305 (vw), 3066 (vw), 2951 (w), 2923 (w), 2854 (w), 2152 (vw), 2001 (vw), 1949 (vw), 1926 (vw), 1693 (m), 1648 (m), 1592 (m), 1577 (m), 1507 (vw), 1482 (vw), 1436 (w), 1403 (m), 1379 (w), 1336 (s), 1263 (w), 1245 (m), 1215 (w), 1194 (w), 1166 (w), 1122 (w), 1105 (w), 1058 (w), 1026 (vw), 997 (w), 969 (vw), 951 (vw), 873 (vw), 850 (w), 808 (m), 745 (m), 738 (m), 656 (vw) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, 3J (H,H) = 7.0 Hz, 8 H, 4 \times CH_3), 1.18-1.39 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.83-1.92 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 2.20-2.29 (m, 4 H, 2 \times β - CH_2), 3.52-3.57 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C-C}_{10}\text{H}_6\text{-CH}_2$), 4.46-4.52 (m, 4 H, 2 \times N- CH_2), 5.18 (tt, 3J (H,H) = 9.2 Hz, 3J (H,H) = 5.9 Hz, 2 H, 2 \times NCH), 7.15 (t, 3J (H,H) = 9.6 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.55 (t, 3J (H,H) = 9.6 Hz, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 8.02 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 8.53-8.73 (m, 18 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{azulen}}$, 16 \times $\text{CH}_{\text{perylene}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 26.1, 27.0, 29.2, 29.7, 31.8, 32.4, 42.0, 54.8, 121.8, 123.0, 123.1, 123.2, 125.4, 126.3, 126.5, 129.4, 129.5, 131.3, 133.7, 134.3, 134.7, 137.0, 137.8, 138.4, 163.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 351.4 (0.07), 367.8 (0.07), 459.4 (0.21), 490.6 (0.59), 527.8 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 351.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 537.5 (1.00), 574.6 (0.79) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 368.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 536.0 (1.00), 574.0 (0.79) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 491.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 538.5 (1.00), 576.6 (0.76), 623.6 (0.19) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 351.0 nm, $E_{351.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0581, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.01.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 368.0 nm, $E_{368.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0606, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.01.

Fluoreszenzquantenausbeute

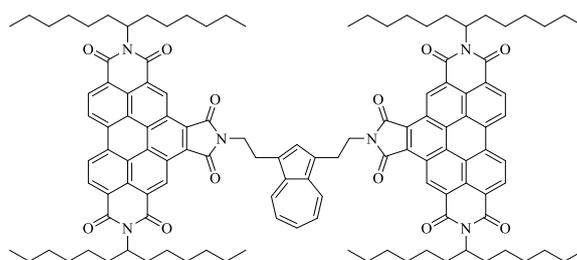
(CHCl₃, λ_{exc} = 491.0 nm, E_{491.0 nm / 1 cm} = 0.4832, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.01.

MS (FAB⁻): *m/z* (%): 1411.9 (5), 1326.0 (2) [*M* + H]⁻, 1145.0 (3), 767.8 (8), 765.7 (3), 572.7 (59), 46.0 (10).

HRMS (C₈₈H₈₄N₄O₈): Ber. *m/z*: 1324.6289; Δ = -0.0092
 Gef. *m/z*: 1324.6381.

C₈₈H₈₄N₄O₈ (1325.7): Ber. C 79.73 H 6.39 N 4.23;
 Gef. C 79.17 H 6.50 N 4.13.

4.2.5.13 Trichromophor 117



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid (**4**) (0.602 g, 0.709 mmol), 2,2'-(Azulen-1,3-diyl)bis(ethan-1-amin) (**109b**) (0.069 g, 0.322 mmol) und Imidazol (4.00 g) werden mit Toluol (1 mL) versetzt und unter Lichtausschluss 4 h bei 150 °C gerührt. Der Ansatz wird mit 2 M Salzsäure (20 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird über eine D4-Glasfritte abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufreinigung des olivfarbenen Rohprodukts erfolgt

säulenchromatographisch unter Lichtausschluss über Kieselgel mit CHCl_3 . Das Produkt wird in wenig CHCl_3 aufkonzentriert, mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und anschließend über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.096 g (0.051 mmol, 15.9%) gelb-grüner Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/Isohexan 9:1) = 0.83.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3073$ (vw), 2953 (vw), 2925 (w), 2856 (vw), 2168 (vw), 2130 (vw), 1968 (vw), 1926 (vw), 1881 (vw), 1767 (vw), 1708 (w), 1662 (m), 1625 (vw), 1595 (vw), 1524 (vw), 1455 (vw), 1440 (vw), 1413 (w), 1396 (w), 1384 (w), 1363 (w), 1316 (m), 1292 (w), 1273 (vw), 1239 (w), 1202 (vw), 1174 (vw), 1146 (vw), 1104 (vw), 1046 (vw), 1027 (vw), 969 (vw), 944 (vw), 872 (vw), 845 (vw), 810 (w), 796 (vw), 765 (w), 746 (w), 735 (vw), 698 (vw), 658 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 375.2 (0.72), 410.4 (0.28), 435.8 (0.67), 465.8 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 351.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 477.9 (1.00), 508.5 (0.81) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 368.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 452.5 (0.08), 478.9 (1.00), 511.0 (0.81) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 436.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 478.5 (1.00), 509.7 (0.81) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 351.0$ nm, $E_{351.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.1077$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.01.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 368.0 \text{ nm}$, $E_{368.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.1437$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.01.

Fluoreszenzquantenausbeute

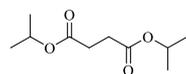
(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 436.0 \text{ nm}$, $E_{436.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.1500$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.01.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1880.0 (3) $[M + 5H]^+$, 1879.0 (13) $[M + 4H]^+$, 1878.0 (34) $[M + 3H]^+$, 1877.0 (71) $[M + 2H]^+$, 1876.0 (100) $[M + H]^+$, 1875.0 (71) $[M]^+$.

MS (MALDI, Anthracen): 1874.7 $[M]^+$.

4.2.6 Synthesen von DPP- und Purpur-basierten multichromophoren Systemen und Vorstufen

4.2.6.1 Bernsteinsäurediisopropylester^[113] (118)



Bernsteinsäure (5.91 g, 50.0 mmol), 2-Propanol (10.5 g, 175 mmol) und 4-Toluolsulfonsäure (0.500 g, 2.90 mmol) werden in Toluol (150 mL) gelöst und in einer Dean-Stark-Apparatur 6 h zum Rückfluss erhitzt. Der erkaltete Ansatz wird mit Wasser, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und noch einmal mit Wasser gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wird der Rückstand im Feinvakuum fraktioniert. Das Produkt wird als Hauptfraktion als farblose Flüssigkeit erhalten.

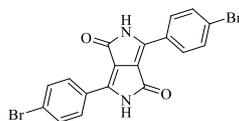
Ausbeute: 8.67 g (42.9 mmol, 85.7%) farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 73°C bei 4.2×10^{-1} bar.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3449$ (vw), 2981 (w), 2938 (w), 2880 (w), 1727 (vs), 1469 (w), 1455 (w), 1413 (w), 1373 (m), 1311 (w), 1266 (m), 1215 (m), 1163 (s), 1145 (m), 1103 (vs), 1026 (w), 955 (w), 970 (w), 958 (w), 933 (w), 891 (w), 872 (w), 829 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): $\delta = 1.23$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$), 2.57 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2$), 5.01 (sep, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 2 H, $2 \times \text{CH}$) ppm.

4.2.6.2 **3,6-Bis(4-bromophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion^[112] (119)**



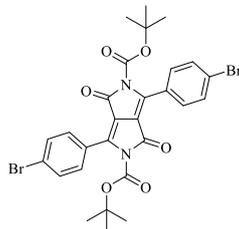
Natrium (2.30 g, 0.100 mmol) wird unter Rühren und unter Zugabe einer Spatelspitze Eisen(III)-chlorid bei 90°C in 2-Methyl-2-butanol (50 mL) gelöst. Der Ansatz wird auf 50°C abgekühlt und 4-Brombenzonnitril (9.90 g, 54.4 mmol) hinzugegeben, anschließend wird wieder auf 90°C erhitzt. Über einen Zeitraum von 2 h wird Bernsteinsäurediisopropylester (**118**) (5.00 g, 24.7 mmol), gelöst in 2-Methyl-2-butanol (20 mL), langsam hinzugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird noch 3 h bei 120°C refluxiert. Nach Abkühlen des Ansatzes auf 50°C wird HOAc (25 mL) unter starkem Rühren hinzugegeben, wobei das Produkt ausfällt. Es wird ein Gemisch aus 2 Teilen Wasser und 1 Teil Methanol (100 mL) hinzugegeben und anschließend weitere 2 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Produkt abfiltriert und mehrmals mit einer 1:1 Mischung aus Wasser und Methanol gewaschen und zuletzt über Nacht im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 3.61 g (8.09 mmol, 32.7%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2922 (m), 2854 (m), 1751 (m), 1694 (vs), 1618 (w), 1530 (vw), 1467 (w), 1393 (m), 1356 (s), 1308 (m), 1209 (w), 1152 (w), 1081 (w), 1066 (w), 929 (w), 902 (w), 876 (w), 829 (s), 769 (m), 761 (m), 753 (m), 724 (w), 660 (m) cm⁻¹.

C₁₈H₁₀Br₂N₂O₂ (446.1):	Ber.	C 48.46	H 2.26	N 6.28	Br 35.82;
	Gef.	C 48.74	H 2.49	N 6.21	Br 35.18.

4.2.6.3 Di-*tert*-butyl-3,6-bis(4-bromophenyl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-2,5(1*H*,4*H*)-dicarboxylat^[114] (120)

3,6-Bis(4-bromophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4(2*H*,5*H*)-dion (**119**) (1.50 g, 3.36 mmol), Di-*tert*-butyldicarbonat (2.94 g, 13.5 mmol) und 4-(Dimethylamino)pyridin (0.205 g, 1.68 mmol) werden in THF (75 mL) 96 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt, anschließend wird der Rückstand mit Methanol aufgeschlämmt, über eine D4-Glasfritte filtriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und über Nacht bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus CHCl₃/Methanol (100:1) als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wird als dritte, stark fluoreszierende Bande eluiert.

Ausbeute: 1.60 g (2.47 mmol, 73.5%) leuchtend gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: 142-150 °C (Zersetzung).

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.20.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3439 (vw), 3081 (vw), 3004 (w), 2988 (w), 2929 (w), 1887 (vw), 1786 (w), 1752 (s), 1710 (s), 1625 (m), 1583 (w), 1558 (w), 1483 (w), 1474 (m), 1459 (w), 1394 (w), 1371 (m), 1325 (w), 1303 (w), 1285 (m), 1259 (s), 1211 (m), 1182 (w), 1139 (vs), 1105 (s), 1074 (m), 1055 (s), 1007 (s), 979 (m), 945 (w), 927 (w), 893 (m), 876 (m), 846 (m), 821 (s), 800 (m), 761 (s), 735 (s), 713 (m), 686 (m) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): $\delta = 1.43$ (s, 18 H, $6 \times \text{CH}_3$), 7.58-7.63 (m, 8 H, $8 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$) ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 310.8 (0.51), 440.0 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 440.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 512.2 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

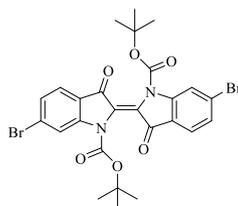
(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 440.0$ nm, $E_{440.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0340$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.80.

MS (FAB $^+$): m/z (%): 646.0 (5) [$M + \text{H}$] $^+$, 573.0 (39), 545.7 (35) [$M - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}$] $^+$, 493.8 (30), 491.8 (100), 448.8 (11), 447.8 (55), 445.8 (100) [$M - 2 \times \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2 \text{H}$] $^+$, 443.8 (51).

HRMS ($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$): Ber. m/z : 545.9613; $\Delta = -0.0057$

Gef. m/z : 545.9670.

4.2.6.4 Di-*tert*-butyl-(*E*)-6,6'-dibromo-3,3'-dioxo-[2,2'-biindolinylden]-1,1'-dicarboxylat^[118] (122)



Purpur (**121**) (0.300 g, 0.714 mmol), Di-*tert*-butyldicarbonat (0.624 g, 2.86 mmol) und 4-(Dimethylamino)pyridin (44.0 mg, 0.357 mmol) werden in THF (15 mL) 72 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Grobvakuum entfernt, anschließend wird der Rückstand mit Methanol aufgeschlämmt, über eine D4-Glasfritte filtriert und mehrmals mit Methanol gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel. Das Produkt wird als erste, intensiv violette Bande eluiert. Der Farbstoff wird in wenig CHCl₃ gelöst, mit Methanol ausgefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und bei 80°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.261 mg (0.421 mmol, 58.9%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 143-152 °C (Zersetzung). (Lit^[118]: 196 °C).

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.64.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3119 (vw), 2964 (w), 2928 (w), 1739 (m), 1695 (w), 1675 (m), 1620 (w), 1595 (m), 1582 (m), 1471 (w), 1450 (w), 1421 (m), 1391 (w), 1367 (m), 1340 (w), 1312 (m), 1271 (s), 1255 (m), 1241 (s), 1225 (m), 1184 (m), 1139 (vs), 1083 (s), 1052 (s), 1039 (m), 1002 (s), 972 (m), 922 (w), 871 (m), 841 (s), 827 (s), 789 (w), 775 (s), 748 (m), 704 (m), 688 (w), 662 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 1.60 (s, 18 H, 6 × CH₃), 7.35 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 7.60 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, CH_{aryl}), 8.25 (s, 2 H, CH_{aryl}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 28.0, 85.2, 120.2, 121.6, 125.0, 127.7, 131.0, 149.4, 182.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 340.6 (21100), 545.6 (8800) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 546.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 605.0 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 546.0 nm, E_{546.0 nm / 1 cm} = 0.1077, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 621.0 (6) [M + 3 H]⁺, 509.4 (2), 420.3 (1) [M - 2 × C₅H₉O₂ + 2 H]⁺.

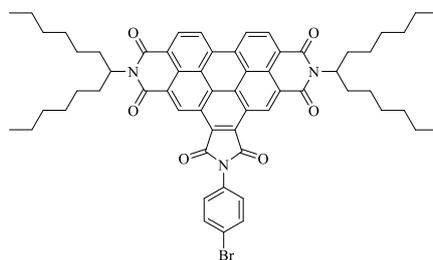
HRMS (C₂₆H₂₅Br₂N₂O₆): Ber. m/z: 619.0079; Δ = -0.0005

Gef. m/z: 619.0084.

C₂₆H₂₄Br₂N₂O₆ (620.3): Ber. C 50.34 H 3.90 N 4.52 Br 25.76;

Gef. C 50.19 H 3.88 N 4.51 Br 25.69.

4.2.6.5 N,N''-Bis(1-hexylheptyl)-N'-(4-Bromophenyl)benzo[ghi]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid (123)



N,N'-Bis(1-hexylheptyl)benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid) (**4**) (0.500 g, 0.589 mmol) und 4-Bromanilin (0.203 g, 1.18 mmol) werden 18 h bei 220 °C und 200 W Mikrowellenstrahlung in Chinolin (6 mL) gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz auf halbkonzentrierte Salzsäure (400 mL) gegeben und 1 h gerührt,

anschließend 30 min altern gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen, dann in CHCl_3 aufgenommen und die organische Phase mehrmals mit 2 M Salzsäure gewaschen. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl_3 . Das Produkt wird als erste, gelbe Bande eluiert, anschließend in CHCl_3 aufkonzentriert und mit MeOH gefällt.

Ausbeute: 0.555 g (0.553 mmol, 94.0%) leuchtend orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.92.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411 (w), 3078 (w), 2954 (m), 2925 (m), 2855 (m), 1769 (w), 1713 (s), 1663 (s), 1646 (m), 1624 (m), 1608 (m), 1533 (w), 1490 (w), 1455 (m), 1414 (m), 1361 (s), 1333 (m), 1315 (vs), 1273 (m), 1240 (m), 1216 (m), 1201 (m), 1180 (m), 1144 (m), 1120 (m), 1090 (m), 1074 (m), 1021 (w), 1012 (w), 961 (w), 942 (w), 913 (w), 859 (m), 847 (w), 832 (w), 811 (m), 773 (m), 763 (m), 748 (m), 731 (m), 685 (m), 658 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 12 H, 4 \times CH_3), 1.23-1.50 (m, 32 H, 16 \times CH_2), 1.97-2.05 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.31-2.39 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 5.25-5.31 (m, 2 H, 2 \times NCH), 7.71 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 7.81 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6 Hz, 2 H, 2 \times CH_{aryl}), 8.89-9.06 (m, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.06 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 22.6, 27.1, 31.8, 32.4, 55.4, 122.3, 122.4, 122.8, 123.5, 124.1, 126.3, 127.0, 127.2, 128.3, 128.5, 129.2, 129.9, 130.2, 130.7, 132.3, 132.5, 162.4, 163.1, 163.6, 164.2, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 380.4 (41500), 410.8 (17300), 436.8 (39500), 466.6 (60900) \text{ nm}$.

Fluoreszenz (CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 437.0 \text{ nm}$): $\lambda_{\max} (I_{\text{rel}}) = 477.7 (1.00), 512.8 (0.84) \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, $\lambda_{\text{exc}} = 437.0 \text{ nm}$, $E_{437.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0230$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.02.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1003.1 (25) [M + H]⁺, 1002.1 (18) [M]⁺.

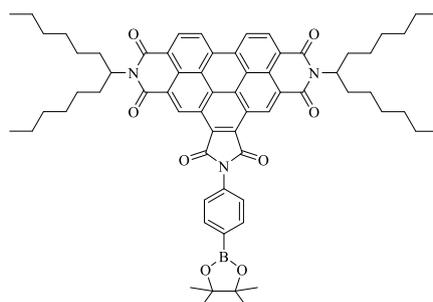
HRMS (C₆₀H₆₄BrN₃O₆): Ber. m/z : 1001.3978; $\Delta = 0.0003$

Gef. m/z : 1001.3975.

C₆₀H₆₄BrN₃O₆ (1003.1): Ber. C 71.84 H 6.43 N 4.19 Br 7.97;

Gef. C 71.98 H 6.50 N 4.17 Br 7.14.

4.2.6.6 *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)benzo[ghi]-perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid (124)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Ar-Schutzgas) werden *N,N''*-Bis(1-hexylheptyl)-*N'*-(4-Bromophenyl)benzo[*ghi*]-perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9-bis(dicarboximid)-11,12-imid (**123**) (0.450 g, 0.449 mmol), Bispinakolatodibor (0.148 g, 0.583 mmol) und Kaliumacetat (0.176 g, 1.79 mmol) in 1,4-Dioxan (15 mL) gelöst. Anschließend wird PdCl₂(dppf) (0.016 g, 0.022 mmol) hinzugegeben und der Ansatz 22 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Dioxan unter reduziertem Druck entfernt und der Ansatz säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus CHCl₃/Isohexan (2:1) aufgereinigt, anschließend ein weiteres Mal über Kieselgel mit einem Gemisch aus CHCl₃/MeOH (50:1). Das Produkt wird als sehr breite gelbe, schwach fluoreszierende Bande eluiert, anschließend in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.204 g (0.194 mmol, 43.3%) gelb-orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform/MeOH 50:1) = 0.84.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 2926 (m), 2856 (w), 1772 (w), 1713 (s), 1664 (s), 1625 (w), 1607 (w), 1595 (w), 1522 (w), 1458 (w), 1390 (m), 1361 (vs), 1317 (vs), 1273 (m), 1241 (w), 1202 (w), 1145 (m), 1121 (w), 1091 (m), 1021 (w), 961 (w), 945 (w), 879 (w), 859 (m), 846 (w), 810 (m), 778 (w), 763 (m), 747 (m), 733 (w), 698 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 12 H, 4 × CH₃), 1.19-1.47 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.40 (s, 12 H, 4 × CH₃), 1.93-2.00 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.30-2.39 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 5.23-5.33 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.75 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 8.09 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 9.06-9.28 (m, 4 H, 4 × CH_{benzoperylen}), 10.31-10.44 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylen}) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): $\delta = 14.0, 22.6, 24.9, 27.0, 29.2, 31.8, 55.3, 84.1, 123.1, 123.8, 124.7, 125.7, 126.9, 127.5, 127.7, 133.0, 133.9, 135.7, 166.8$ ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 379.4 (40100), 410.8 (16400), 436.8 (38600), 466.6 (60200) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437.0$ nm): λ_{max} (I_{rel}) = 480.1 (1.00), 510.1 (0.78) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 437.0$ nm, $E_{437.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.0216$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): 0.03.

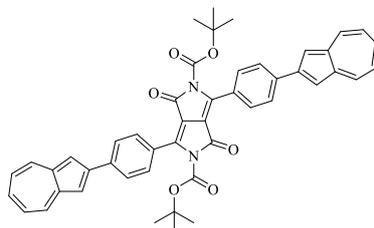
MS (FAB⁺): m/z (%): 1049.3 (9) [$M + \text{H}$]⁺, 869.1 (20), 686 (22), 664.0 (42), 648.0 (40), 586.0 (38), 560.0 (15), 441.7 (19), 413.0 (9), 191.4 (12), 147.0 (21), 83 (32).

HRMS ($\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{BN}_3\text{O}_8$):

Ber.	m/z : 1049.5725;	$\Delta = -0.0011$
Gef.	m/z : 1049.5736.	

$\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{BN}_3\text{O}_8$ (1050.1):

Ber.	C 75.49	H 7.29	N 4.00;
Gef.	C 75.72	H 7.28	N 3.97.

4.2.6.7 Di-tert-butyl-3,6-bis(4-(azulen-2-yl)phenyl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-dicarboxylat (126)

Unter Luftausschluss (Ar-Schutzgas) werden Di-tert-butyl-3,6-bis(4-bromophenyl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4-c]pyrrol-2,5(1H,4H)-dicarboxylat (**120**) (0.074 g, 0.114 mmol) und 2-(Azulen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106a**) (0.058 g, 0.228 mmol) in Toluol (16 mL) gelöst. Der Ansatz wird versetzt mit EtOH (1 mL), 2 M wässrige K₂CO₃-Lösung (10 mL) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.007 g, 0.006 mmol) und anschließend 20 h bei 85 °C unter Schutzgas gerührt. Das erkaltete Gemisch wird gegen Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals gegen Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Grobvakuum entfernt. Der Rückstand wird unter Lichtausschluss säulenchromatisch aufgereinigt über Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel. Das Produkt wird als zweite, rote Bande eluiert. Der Farbstoff wird in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.013 g (0.018 mmol, 15.3%) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.39.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3128 (vw), 2954 (m), 2916 (vs), 2848 (s), 1731 (w), 1673 (m), 1643 (m), 1604 (m), 1573 (w), 1522 (w), 1462 (m), 1407 (m), 1376 (m), 1368 (m), 1322 (w), 1278 (m), 1259 (m), 1200 (m), 1144 (m), 1099 (m), 1032 (w), 1015 (w), 969 (w), 904 (w), 847 (m), 810 (s), 745 (m), 719 (m), 700 (m), 669 (m) cm^{-1} .

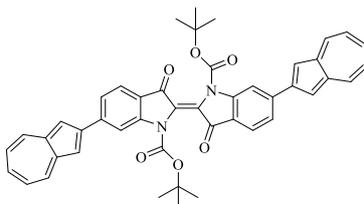
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 1.46 (s, 18 H, 6 \times CH_3), 7.18 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.6 Hz, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.54 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 9.9 Hz, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.72 (s, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{azulen}}$), 7.88 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 4 H, 4 \times CH_{aryl}), 8.07 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 4 H, 4 \times CH_{aryl}), 8.32 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.4 Hz, 4 H, 4 \times $\text{CH}_{\text{azulen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 10.9, 14.1, 19.7, 22.7, 25.9, 26.7, 27.1, 27.6, 29.1, 29.3, 29.5, 29.7, 30.0, 30.1, 31.2, 31.9, 32.7, 33.2, 33.7, 37.1, 37.4, 38.8, 85.4, 114.8, 124.1, 127.3, 129.2, 136.8, 137.3, 141.3, 145.7, 148.1 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 300.0 (1.00), 373.6 (0.31), 386.4 (0.31), 493.6 (0.47) nm.

MS (MALDI, Anthracen): 740.6 $[M]^-$.

4.2.6.8 Di-*tert*-butyl-(*E*)-6,6'-di(azulen-2-yl)-3,3'-dioxo-[2,2'-biindolinylden]-1,1'-dicarboxylat (128)



Unter Luftausschluss (Ar-Schutzgas) werden Di-*tert*-butyl-(*E*)-6,6'-dibromo-3,3'-dioxo-[2,2'-biindolinylyden]-1,1'-dicarboxylat (**122**) (0.040 g, 0.064 mmol) und 2-(Azulen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**106a**) (0.036 g, 0.142 mmol) in trockenem Toluol (8.0 mL) gelöst. Der Ansatz wird versetzt mit EtOH (0.5 mL), 2 M wässrige K₂CO₃-Lösung (5.0 mL) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.007 g, 0.006 mmol) und anschließend 20 h bei 80 °C unter Schutzgas gerührt. Das erkaltete Gemisch wird gegen Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals gegen CHCl₃ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Grobvakuum entfernt. Der Rückstand wird unter Lichtausschluss säulenchromatisch aufgereinigt über Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel. Das Produkt wird als dritte, dunkelrote Bande eluiert. Der Farbstoff wird in wenig CHCl₃ aufkonzentriert, mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.034 g (0.048 mmol, 73.8%) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.25.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2972 (w), 2928 (vw), 2361 (w), 2339 (w), 1747 (w), 1730 (m), 1669 (m), 1604 (s), 1574 (m), 1471 (w), 1449 (w), 1419 (m), 1401 (m), 1368 (m), 1356 (w), 1337 (w), 1321 (m), 1287 (m), 1270 (m), 1251 (m), 1238 (m), 1215 (vw), 1196 (m), 1170 (m), 1142 (s), 1114 (m), 1081 (vs), 1042 (m), 1006 (s), 944 (m), 918 (m), 892 (m), 879 (m), 859 (m), 837 (m), 827 (m), 805 (s), 772 (s), 752 (m), 732 (s), 715 (m), 697 (m), 673 (m), 667 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 1.67 (s, 18 H, 6 × CH₃), 7.19 (t, ³J(H,H) = 9.7 Hz, 4 H, 4 × CH_{azulen}), 7.57 (t, ³J(H,H) = 9.9 Hz, 2 H, 2 × CH_{azulen}), 7.75 (s, 4 H, 4 × CH_{azulen}), 7.81 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,H) = 1.4 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.85 (dd,

$^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 0.6 \text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$, 8.34 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1 \text{ Hz}$, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{azulen}}$), 8.67 (s, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C , TMS): $\delta = 28.2, 84.4, 115.3, 115.4, 122.4, 123.7, 124.2, 124.4, 137.4, 137.8, 141.3, 144.1, 148.2, 149.7, 150.1, 183.0 \text{ ppm}$.

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 302.8 (1.00), 423.8 (0.75), 562.4 (0.22) \text{ nm}$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 605.7 (0.73) \text{ nm}$.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , $\lambda_{\text{exc}} = 562.0 \text{ nm}$, $E_{562.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}} = 0.2970$, Referenz: S-13 mit $\Phi = 1.00$): <0.01 .

MS (FAB⁺): m/z (%): 715.4 (4) $[M + H]^+$, 669.0 (1), 663.6 (2), 647.0 (1), 640.0 (1), 613.4 (2), 514 (7).

HRMS ($\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_6$): Ber. m/z : 715.2808; $\Delta = 0.0013$
 Gef. m/z : 715.2795.

MS (MALDI, Anthracen): 714.3 $[M]^+$.

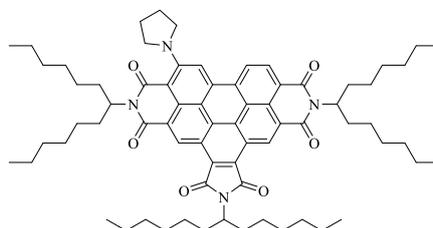
$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$ (714.8): Ber. C 77.29 H 5.36 N 3.92;
 Gef. C 76.35 H 5.35 N 3.84.

4.2.7 Synthesen neuartiger Pyrrolidin- und Azetidin-substituierter Perylen- und Benzoperylenfarbstoffe

4.2.7.1 *S13-Benzoperylen-Trisimid 129* / *S13-Benzoperylen-Trisimide 130a + 130b*

N,N,N'-Tris(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9,11,12-tris(dicarboximid) (**43**) (0.200 g, 0.194 mmol) wird in Pyrrolidin (40 mL) 16 h gerührt. Das Pyrrolidin wird unter reduziertem Druck entfernt, anschließend wird der Ansatz zur Entfernung letzter Pyrrolidinreste in CHCl₃ (40 mL) aufgenommen und dieses im Anschluss ebenfalls unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss über Kieselgel mit CHCl₃/Isohexan 3:1. Das Produkt wird eluiert und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt.

Monosubstitutionsprodukt 129:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.038 g (0.035 mmol, 17.8%) dunkelgrüner Feststoff.

Schmelzpunkt: 118-120 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Isohexan 3:1) = 0.58.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2916 (vs), 2848 (s), 2358 (vw), 1761 (w), 1700 (s), 1657 (s), 1618 (m), 1586 (m), 1560 (w), 1525 (w), 1506 (w), 1462 (m), 1422 (m), 1407 (m), 1396 (m), 1358 (m), 1336 (s), 1310 (s), 1264 (m), 1243 (m), 1176 (m), 1156 (m), 1127 (w), 1108 (w), 1080 (w), 990 (w), 937 (w), 926 (w), 872 (w), 844 (vw), 807 (m), 793 (m), 767 (m), 758 (m), 739 (m), 720 (m), 673 (vw), 663 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 0.81 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 0.87 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, 2 \times CH_3), 1.16-1.43 (m, 48 H, 24 \times CH_2), 1.79-1.86 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.86-1.95 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.05 (m br., 2 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 2.20-2.29 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$, 2 \times $\beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 2.29-2.40 (m, 4 H, 2 \times $\beta\text{-CH}_2$), 2.85 (m br., 2 H, $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 4.01 (m br., 2 H, $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 4.43 (tt, $^3J(\text{H,H})$ = 10.2 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5.1 Hz, 1 H, NCH), 5.22-5.37 (m, 2 H, 2 \times NCH), 8.84-8.93 (m, 2 H, 2 \times $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.00-9.11 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.26 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.30 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.48 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 10.51 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 25.7, 26.8, 27.0, 29.0, 29.2, 29.3, 29.7, 31.7, 31.8, 31.9, 32.5, 32.7, 52.6, 52.9, 54.9, 119.9, 124.0, 125.3, 126.5, 127.3, 128.8, 149.6, 169.2 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (E_{rel}) = 365.4 (0.52), 401.0 (0.67), 420.8 (1.00), 599.0 (0.53) nm.

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 599.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 647.4 (1.00) nm.

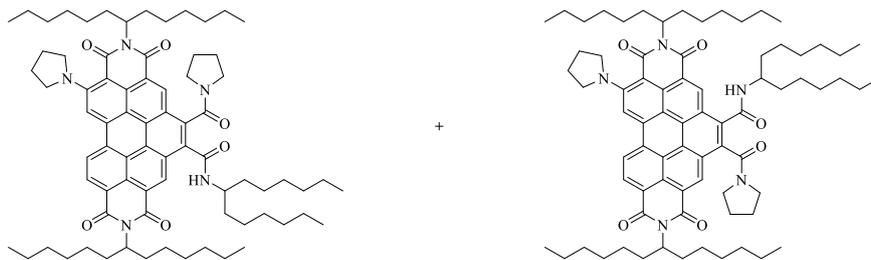
Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 599.0 nm, $E_{599.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0245; CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): m/z (%): 1100.4 (11) [$M + 2\text{H}$]⁺, 1099.4 (10) [$M + \text{H}$]⁺, 918.1 (4), 735.9 (2), 553.6 (3).

HRMS (C₇₁H₉₄N₄O₆): Ber. m/z : 1098.7173; $\Delta = 0.0017$
 Gef. m/z : 1098.7156.

Disubstitutionsprodukte 130a + 130b:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als dritte, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.126 g (0.108 mmol, 55.5%) dunkelgrüner Feststoff.

Schmelzpunkt: 113-114 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.19.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922$ (m), 2854 (m), 2360 (vs), 2336 (s), 1983 (vw), 1698 (s), 1658 (s), 1589 (m), 1521 (m), 1456 (m), 1414 (m), 1312 (m), 1242 (m), 809 (m), 759 (w), 668 (s) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): $\delta = 0.80$ (td, ³J(H,H) = 7.0 Hz, J = 2.3 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.85 (td, ³J(H,H) = 7.0 Hz, J = 3.5 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.91-0.94 (m, 6 H, 2 × CH₃), 1.14-1.47 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.47-1.59 (m, 2 H, β -CH₂), 1.58-1.70 (m, 2 H, β -CH₂), 1.70-

1.79 (m, 2 H, β -CH₂), 1.80-1.98 (m, 4 H, β -CH₂, 2 \times β -CH_{pyrrolidin}), 1.99-2.17 (m, 4 H, 4 \times β -CH_{pyrrolidin}), 2.18-2.25 (m, 2 H, 2 \times β -CH_{pyrrolidin}), 2.25-2.38 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂), 2.71-2.85 (m, 1 H, α -CH_{pyrrolidin}), 2.85-2.91 (m, 1 H, α -CH_{pyrrolidin}), 2.91-3.03 (m, 1 H, α -CH_{pyrrolidin}), 3.42-3.52 (m, 1 H, α -CH_{pyrrolidin}), 3.82-3.91 (m, 1 H, α -CH_{pyrrolidin}), 3.93-4.04 (m, 2 H, 2 \times α -CH_{pyrrolidin}), 4.31-4.41 (m, 1 H, NCH), 5.02-5.10 (m, 1 H, α -CH_{pyrrolidin}), 5.19-5.34 (m, 2 H, 2 \times NCH), 6.43-6.54 (m br., 1 H, NH), 8.79-8.89 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.89-8.95 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.95-9.15 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.21-9.41 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.56-9.64 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 22.6, 22.7, 24.6, 25.6, 25.8, 25.9, 26.0, 27.0, 29.2, 29.4, 29.5, 29.7, 31.7, 31.8, 31.9, 32.2, 32.5, 32.6, 34.5, 35.3, 46.0, 48.5, 48.6, 50.9, 51.0, 52.2, 52.3, 54.7, 55.0, 118.6, 118.7, 119.3, 119.9, 120.0, 120.1, 122.5, 122.9, 123.2, 123.3, 123.6, 123.7, 124.0, 124.1, 125.1, 125.4, 125.8, 126.1, 126.2, 126.4, 126.6, 126.8, 126.9, 128.2, 128.4, 128.9, 129.1, 129.7, 130.5, 131.4, 132.6, 132.9, 133.4, 133.7, 133.8, 133.9, 134.2, 149.4, 163.6, 164.0, 164.2, 164.4, 164.8, 165.1, 165.2, 165.6, 166.0, 166.3, 166.4, 166.7, 166.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 372.0 (23200), 385.4 (24000), 435.0 (12500), 462.4 (19400), 591.4 (19100) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 591.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 641.3 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

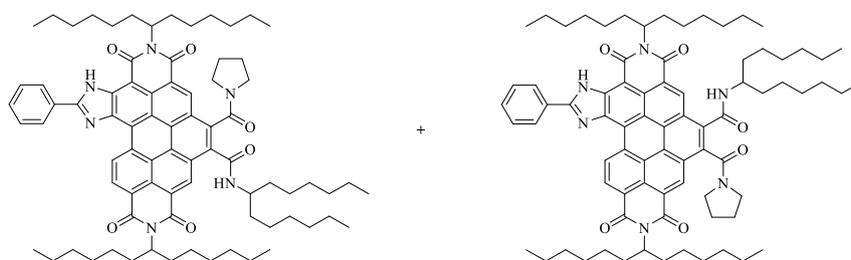
(CHCl₃, λ_{exc} = 591.0 nm, $E_{591.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0298; CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁻): m/z (%): 1169.3 (100) [M]⁻, 1168.3 (32) [$M - H$]⁻, 1100.0 (22), 986.1 (13), 985.1 (5), 917.1 (4), 438.5 (2).

HRMS (C₇₅H₁₀₃N₅O₆): Ber. m/z : 1169.7908; $\Delta = 0.0033$
 Gef. m/z : 1169.7875.

C₇₅H₁₀₃N₅O₆ (1170.7): Ber. C 76.95 H 8.87 N 5.98;
 Gef. C 76.93 H 8.89 N 5.83.

4.2.7.2 *S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimide 131a + 131b*



S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylen-Trisimid (100) (0.140 g, 0.122 mmol) wird in Pyrrolidin (25 mL) gelöst und anschließend 8 d bei RT gerührt. Das Pyrrolidin wird im Grobvakuum entfernt und der Rückstand unter Lichtausschluss mehrmals säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel aufgereinigt. Das Produkt wird als zweite, orange fluoreszierende Bande eluiert, aus wenig CHCl₃ mit MeOH gefällt, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.101 g (0.083 mmol, 68.0%) orangefarbener Feststoff.

Schmelzpunkt: 218-219 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.32.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3418 (w), 3245 (w), 3072 (vw), 2953 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1965 (vw), 1697 (s), 1661 (m), 1645 (s), 1621 (vs), 1594 (m), 1572 (w), 1532 (m), 1453 (s), 1440 (s), 1424 (m), 1401 (m), 1376 (m), 1332 (s), 1314 (s), 1277 (m), 1243 (m), 1212 (m), 1161 (m), 1143 (m), 1125 (m), 1057 (w), 1026 (w), 1001 (w), 938 (w), 914 (w), 867 (m), 813 (m), 772 (m), 757 (m), 724 (m), 706 (m), 683 (s), 658 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 0.79-0.85 (m, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 0.95 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.16-1.62 (m, 48 H, $24 \times \text{CH}_2$), 1.63-1.84 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 1.85-2.04 (m, 6 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$, $2 \times \beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 2.04-2.18 (m, 2 H, $2 \times \beta\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 2.27-2.46 (m, 4 H, $2 \times \beta\text{-CH}_2$), 2.98-3.08 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 3.45-3.56 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 3.88-3.95 (m, 1 H, 1 H, $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 4.00-4.08 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}_{\text{pyrrolidin}}$), 4.37-4.45 (m, 1 H, NCH), 5.27-5.40 (m, 2 H, $2 \times \text{NCH}$), 6.52 (m br., 1 H, NH), 7.67-7.76 (m, 3 H, $3 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 8.50-8.56 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{aryl}}$), 9.21-9.41 (m, 2 H, $2 \times \text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 9.60-9.75 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.55-11.68 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{benzoperylen}}$), 11.92 (s, 1 H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 14.2, 22.6, 22.7, 22.8, 24.6, 25.8, 25.9, 26.1, 27.1, 29.3, 29.4, 29.6, 31.8, 31.9, 32.2, 32.6, 34.5, 35.3, 46.1, 48.7, 51.1, 54.9, 55.1, 123.9, 124.8, 127.7, 128.7, 129.5, 130.8, 131.9, 132.5, 133.3, 143.3, 155.9, 166.3 ppm.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 346.4 (20200), 392.0 (8400), 457.8 (25500), 487.2 (56800), 523.6 nm (61000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz (CHCl_3 , λ_{exc} = 487.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 538.0 (1.00), 579.1 (0.56) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl_3 , λ_{exc} = 487.0 nm, $E_{487.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0281; CHCl_3 , Referenz S-13 mit Φ = 1.00): 0.48.

MS (FAB⁻): m/z (%): 1216.5 (100) $[M]^-$, 1215.5 (50) $[M - H]^-$, 1034.4 (14), 1033.4 (14), 624.2 (2), 528.2 (3), 500.2 (2), 153.1 (5), 152.1 (5), 46.0 (1).

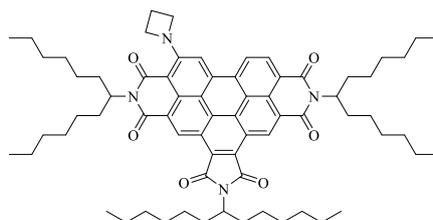
HRMS (C₇₈H₁₀₁N₆O₆): Ber. m/z : 1217.7783; $\Delta = 0.0024$
 Gef. m/z : 1217.7759.

C₇₈H₁₀₀N₆O₆ (1217.7): Ber. C 76.94 H 8.28 N 6.90;
 Gef. C 76.78 H 8.44 N 6.84.

4.2.7.3 *S13-Benzoperylen-Trisimid 132* / *S13-Benzoperylen-Trisimide 133a + 133b*

N,N',N''-Tris(1-hexylheptyl)benzo[*ghi*]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3,8,9,11,12-tris(dicarboximid) (**43**) (0.101 g, 0.098 mmol) wird in Azetidin (2.50 g, 43.8 mmol) 16 h bei RT gerührt. Das Azetidin wird unter reduziertem Druck entfernt, anschließend wird der Ansatz zur Entfernung letzter Azetidinreste in CHCl₃ (40 mL) aufgenommen und dieses im Anschluss ebenfalls unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss über Kieselgel mit CHCl₃/Isohexan 3:1. Das Produkt wird eluiert und das Lösungsmittel im Grobvakuum entfernt.

Monosubstitutionsprodukt 132:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als zweite, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.010 g (0.009 mmol, 9.4%) roter Feststoff.

Schmelzpunkt: 94-98 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Isohexan 3:1) = 0.55.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 2953 (m), 2919 (s), 2850 (m), 1864 (vw), 1763 (w), 1698 (s), 1656 (vs), 1618 (m), 1588 (m), 1562 (w), 1523 (w), 1457 (m), 1417 (m), 1407 (m), 1392 (m), 1362 (s), 1331 (s), 1309 (s), 1252 (m), 1240 (m), 1224 (m), 1185 (m), 1158 (m), 1110 (m), 1093 (m), 1049 (w), 1021 (w), 971 (w), 944 (m), 934 (m), 897 (w), 877 (m), 846 (w), 808 (m), 790 (m), 781 (m), 766 (s), 71 (m), 721 (m), 678 (w), 657 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.81 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.81 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.87 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.16-1.44 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.79-1.86 (m, 2 H, β -CH₂), 1.86-1.95 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.21-2.30 (m, 2 H, β -CH₂), 2.30-2.41 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.44-2.62 (m, 2 H, 2 × β -CH_{azetidin}), 3.93-4.31 (m, 4 H, 4 × α -CH_{azetidin}), 4.43 (tt, ³J(H,H) = 10.2 Hz, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 1 H, NCH), 5.22-5.38 (m, 2 H, 2 × NCH), 8.56 (s br., 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.05-9.17 (m, 2 H, 2 × CH_{benzoperylen}), 10.29 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}), 10.32 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}), 10.49 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}), 10.52 (s, 1 H, CH_{benzoperylen}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 16.3, 22.6, 22.7, 26.7, 26.8, 26.9, 29.0, 29.2, 29.3, 29.7, 30.0, 30.1, 31.7, 31.8, 31.9, 32.5, 32.7, 33.2, 52.9, 54.7, 54.9, 117.3, 119.862, 123.2, 124.1, 125.8, 125.8, 126.1, 126.5, 127.3, 128.3, 128.7, 133.0, 152.0, 169.0, 169.1 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 363.4 (0.45), 414.6 (1.00), 575.0 (0.51) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 575.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 644.6 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 575.0 nm, $E_{575.0 \text{ nm} / 1 \text{ cm}}$ = 0.0151; CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): 0.94.

MS (FAB⁺): 1084.7 (48) [M]⁺, 903.5 (29), 721.4 (15), 663.5 (27), 647.0 (20), 551.0 (9), 537.0 (13), 513.0 (16), 511.2 (27), 509.2 (21), 464.0 (14), 489.0 (16), 55.0 (56).

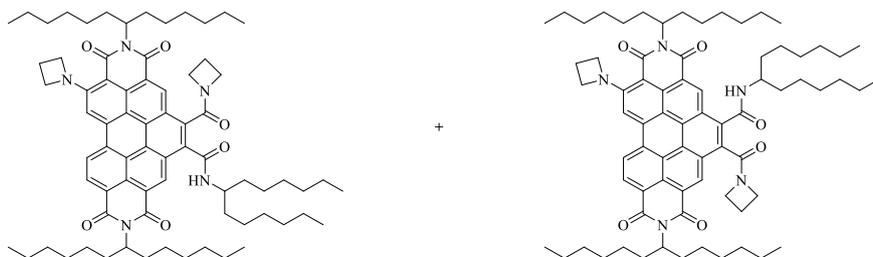
HRMS (C₇₀H₉₂N₄O₆): Ber. m/z : 1084.7017; Δ = 0.0004

Gef. m/z : 1084.7021.

C₇₀H₉₂N₄O₆ (1085.5): Ber. C 77.45 H 8.54 N 5.16;

Gef. C 77.52 H 9.45 N 4.10.

Disubstitutionsprodukte **133a** + **133b**:



Säulenchromatographische Aufreinigung: Als dritte, intensiv rot fluoreszierende Bande.

Ausbeute: 0.036 g (0.032 mmol, 32.2%) dunkelroter Feststoff.

Schmelzpunkt: 107 °C.

R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.29.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3319 (w), 2953 (m), 2921 (s), 2853 (m), 1759 (w), 1697 (s), 1657 (vs), 1590 (s), 1520 (m), 1454 (s), 1430 (m), 1414 (s), 1393 (s), 1326 (s), 1311 (vs), 1238 (s), 1185 (s), 1143 (m), 1051 (m), 1022 (m), 945 (m), 921 (m), 875 (m), 852 (m), 809 (s), 759 (m), 722 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.73-0.96 (m, 18 H, 6 × CH₃), 1.13-1.49 (m, 48 H, 24 × CH₂), 1.49-1.63 (m, 2 H, β -CH₂), 1.64-1.80 (m, 2 H, β -CH₂), 1.81-1.98 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.23-2.35 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.35-2.43 (m, 2 H, 2 × β -CH_{azetidin}), 2.44-2.59 (m, 2 H, 2 × β -CH_{azetidin}), 3.63-3.72 (m, 1 H, α -CH_{azetidin}), 3.90-4.26 (m, 3 H, 3 × α -CH_{azetidin}), 4.27-4.31 (m, 1 H, α -CH_{azetidin}), 4.31-4.38 (m, 1 H, α -CH_{azetidin}), 4.38-4.45 (m, 1 H, NCH), 4.46-4.50 (m, 1 H, α -CH_{azetidin}), 4.51-4.59 (m, 1 H, α -CH_{azetidin}), 5.19-5.36 (m, 2 H, 2 × NCH), 6.26-6.41 (m br., 1 H, NH), 8.45-8.57 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 8.97-9.12 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.12-9.21 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.32-9.44 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}), 9.55-9.65 (m, 1 H, CH_{benzoperylen}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 14.0, 14.1, 15.6, 16.3, 22.6, 22.7, 25.9, 26.0, 26.9, 29.2, 29.4, 29.6, 29.7, 31.7, 31.8, 31.9, 32.2, 32.5, 32.8, 34.6, 35.2, 48.9, 51.0, 51.2, 54.5, 54.5, 54.8, 54.9, 55.0, 117.3, 117.4, 118.7, 119.8, 122.5, 123.0, 123.7, 124.1, 124.1, 124.5, 125.5, 125.9, 126.0, 126.1, 126.2, 126.9, 127.9, 130.0, 130.6, 130.7, 131.1, 132.8, 132.9, 133.1, 133.7, 134.0, 151.8, 164.0, 164.2, 165.2, 165.3, 166.3, 166.4, 167.7, 167.8 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (E_{rel}) = 300.0 (1.00), 365.4 (0.89), 379.4 (0.90), 431.4 (0.35), 458.0 (0.60), 565.4 (0.74) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 565.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 639.0 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

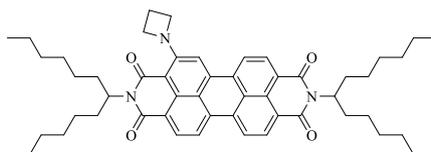
(CHCl₃, λ_{exc} = 565.0 nm, E_{565.0 nm / 1cm} = 0.0484; CHCl₃, Referenz S-13 mit Φ = 1.00): 1.00.

MS (FAB⁺): 1141.8 (100) [M]⁺, 1085.8 (55) [M – C₃H₆N]⁺, 960.0 (13), 943.5 (35), 915.0 (18), 903.0 (27), 733.0 (17), 721.4 (94), 683.0 (20), 551.0 (26), 539.0 (55), 523.0 (48), 511.3 (93), 440.2 (51), 396.2 (22), 198.0 (18), 69.0 (45), 55.1 (79), 43.0 (68).

HRMS (C₇₃H₉₉N₅O₆): Ber. m/z: 1141.7595; Δ = 0.0064

Gef. m/z: 1141.7531.

4.2.7.4 4-(Azetidin-1-yl)-2,9-di(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (134)



2,9-Di(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (**3**) (0.200 g, 0.265 mmol) wird in Azetidin (2.50 g, 43.8 mmol) bei RT gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels DC verfolgt. Nach 60 min wird das Azetidin destillativ entfernt, der Rückstand wird zur Entfernung etwaiger Azetidinreste in CHCl₃ aufgenommen und das CHCl₃ anschließend unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel. Das Produkt wird hierbei als erste, intensiv grüne Bande eluiert. Das Laufmittel wird im Grobvakuum entfernt und der Farbstoff über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.194 g (0.239 mmol, 90.4%) dunkelgrüner Feststoff.

Schmelzpunkt: 90 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.62.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2916 (vs), 2849 (s), 2361 (w), 1690 (s), 1650 (s), 1585 (s), 1569 (m), 1558 (m), 1506 (w), 1462 (m), 1417 (s), 1365 (m), 1330 (s), 1272 (m), 1238 (s), 1176 (m), 1113 (m), 1037 (m), 972 (w), 947 (m), 877 (m), 844 (m), 807 (s), 792 (m), 769 (w), 748 (m), 721 (m), 695 (m), 659 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.80 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.81 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.15-1.38 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.79-1.89 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.19-2.31 (m, 4 H, 2 × β-CH₂), 2.32-2.61 (m, 2 H, 2 × β-CH_{azetidin}), 3.81-4.18 (m, 4 H, 4 × α-CH_{azetidin}), 5.12-5.26 (m, 2 H, 2 × NCH), 7.96 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.13-8.22 (m, 1 H, CH_{perylene}), 8.41-8.56 (m, 3 H, 3 × CH_{perylene}), 8.57-8.73 (m, 2 H, 2 × CH_{perylene}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 16.0, 22.6, 22.7, 26.9, 29.2, 29.2, 29.7, 31.8, 31.9, 32.4, 54.3, 54.5, 54.6, 54.7, 115.6, 120.8, 123.5, 123.7, 124.9, 127.3, 128.5, 129.2, 151.0 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 428.2 (15100), 619.0 nm (27700 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 619.0 nm): λ_{\max} (I_{rel}) = 723.8 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

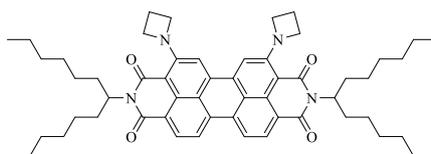
(CHCl₃, λ_{exc} = 619.0 nm, E_{619.0 nm / 1 cm} = 0.0522, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.18.

MS (FAB⁺): *m/z* (%): 810.1 (100) [M]⁺, 628.8 (51), 446.0 (27), 418.5 (48), 416.5 (44), 373.0 (19), 346.4 (25), 154.3 (20), 55.1 (19).

HRMS (C₅₃H₆₇N₃O₄): Ber. *m/z*: 809.5132; Δ = 0.0006
 Gef. *m/z*: 809.5126.

C₅₃H₆₇N₃O₄ (810.1): Ber. C 78.58 H 8.34 N 5.19;
 Gef. C 78.92 H 9.00 N 5.03.

4.2.7.5 4,7-Di(azetidin-1-yl)-2,9-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (135)



2,9-Di(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (**3**) (0.200 g, 0.265 mmol) wird in Azetidin (2.50 g, 43.8 mmol) bei RT gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels DC verfolgt. Nach 16 h wird das Azetidin destillativ entfernt, der Rückstand wird zur Entfernung etwaiger Azetidinreste in CHCl₃ aufgenommen und das CHCl₃ anschließend im Grobvakuum entfernt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel mit CHCl₃ als Laufmittel. Das Produkt wird hierbei als zweite, intensiv blaue Bande eluiert, anschließend aus wenig CHCl₃ mit Methanol gefällt, über eine D4-Glasfritte abfiltriert und über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0.077 g (0.089 mmol, 33.6%) dunkelblauer Feststoff.

Schmelzpunkt: 185 °C.

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.64.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2922 (m), 2855 (m), 2361 (w), 2338 (w), 1687 (s), 1650 (s), 1601 (m), 1580 (s), 1561 (m), 1537 (m), 1524 (m), 1510 (m), 1455 (m), 1429 (m), 1382 (m), 1344 (s), 1324 (vs), 1261 (s), 1251 (m), 1240 (m), 1211 (m), 1184 (m), 1146 (m), 1118 (m), 1105 (m), 1080 (m), 1034 (m), 1002 (m), 975 (w), 940 (m), 876 (m), 832 (vw), 812 (w), 801 (s), 774 (m), 752 (s), 721 (m), 667 (w), 657 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 27 °C, TMS): δ = 0.82 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 0.83 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, 2 × CH₃), 1.18-1.40 (m, 32 H, 16 × CH₂), 1.80-1.91 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.22-2.33 (m, 4 H, 2 × β -CH₂), 2.33-2.43 (m, 4 H, 4 × β -CH_{azetidin}), 3.94 (m br., 8 H, 8 × α -CH_{azetidin}), 5.18 (tt, ³J(H,H) = 9.5 Hz, ³J(H,H) = 5.6 Hz, 1 H, NCH), 5.25 (tt, ³J(H,H) = 9.4 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H, NCH), 7.98 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 2 H, 2 × CH_{aryl}), 7.96 (s br., 1 H, CH_{perylene}), 8.00 (s br., 1 H, CH_{perylene}), 8.02 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, 2 × CH_{perylene}), 8.67 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1 H, CH_{perylene}), 8.71 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1 H, CH_{perylene}) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS): δ = 14.0, 16.0, 22.6, 26.9, 27.0, 29.2, 29.3, 29.7, 31.8, 32.5, 54.2, 54.3, 54.7, 115.5, 116.4, 117.1, 117.1, 118.1, 118.9, 123.8, 128.2, 128.7, 129.9, 130.6, 130.7, 134.4, 134.5, 152.3, 164.3, 165.3 ppm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 327.4 (17400), 452.4 (6500), 543.4 (18400), 629.6 (25800), 664.0 nm (26100 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 543.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 732.0 (1.00) nm.

Fluoreszenz (CHCl₃, λ_{exc} = 630.0 nm): λ_{max} (I_{rel}) = 733.8 (1.00) nm.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 543.0 nm, E_{543.0 nm / 1 cm} = 0.2278, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.08.

Fluoreszenzquantenausbeute

(CHCl₃, λ_{exc} = 630.0 nm, E_{630.0 nm / 1 cm} = 0.3194, Referenz: S-13 mit Φ = 1.00): 0.18.

MS (FAB⁺): m/z (%): 864.8 (88) [M]⁺, 683.6 (60), 443.3 (100), 400.3 (52), 360.3 (19), 55.1 (41).

HRMS (C₅₆H₇₂N₄O₄):

Ber.	m/z: 864.5554;	Δ = -0.0017
Gef.	m/z: 864.5571.	

C₅₆H₇₂N₄O₄ (810.14):

Ber.	C 77.74	H 8.39	N 6.48;
Gef.	C 77.63	H 8.59	N 6.35.

V. Anhang

5.1 Nomenklatur der aufgeführten Verbindungen

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten 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 Perylenbisimididen wird der systematische Name auf den größten Heterocyclus (im Falle der Perylenbisimide ist dies Chinolin) zurückgeführt. Bei größeren Strukturen oder multichromophoren Systemen gelingt die systematische Nomenklatur in vielen Fällen nur noch 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 der vorliegenden Arbeit aufgeführten Verbindungen wurde zum Teil mit Unterstützung des Programms ChemBioDraw Ultra 14.0 durchgeführt.

5.2 Verwendete Einheiten und Abkürzungen

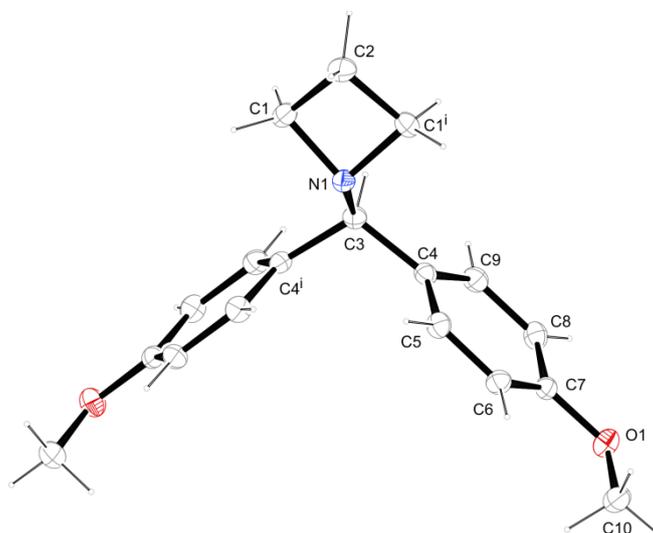
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Å	Ångström = 10^{-10} m
Abb.	Abbildung
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
CHCl ₃	Chloroform
cm ⁻¹	Wellenzahl
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Tag
d. h.	das heißt
DC	Dünnschichtchromatographie / -chromatogramm
DEP	Direktverdampfungsprobe
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamic Light Scattering
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
E_{rel}	relative Extinktion
EI	Elektronenstoß Ionisation
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardement
g	Gramm
Gef.	Gefunden
h	Stunde
HCl	Salzsäure

HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
I_{rel}	relative Intensität
IR	Infrarot
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
J	Kopplungskonstante
k_T	Transferrate des <i>Förster</i> Resonanz Energie Transfer
k_{nr}	Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Deaktivierung des ersten elektronisch angeregten Zustands des Donors
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	molar
MALDI	Maxtrix-assisted Laser Desorption/Ionization
mbar	Millibar = 10^{-3} bar
MeOH	Methanol
mg	Milligramm = 10^{-3} g
MHz	Megahertz = 10^6 Hz
MIMA	Mono-Imid-Mono-Anhydrid
min	Minute
mL	Milliliter = 10^{-3} L
mmol	Millimol = 10^{-3} Mol
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
M^+	Molekülion
NIR	Nahes Infrarot
nm	Nanometer = 10^{-9} m
ns	Nanosekunde = 10^{-9} s
NMR	Kernresonanzspektroskopie

pH	negativ dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
ppm	parts per million
proz.	Prozentig
R	Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s, d, t, q, quin, sex, sep, m	Singulett, Duplett, Triplett, Quartett, Quintett, Sextett, Septett, Multipllett
SET	Single Electron Transfer
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
u. a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
vgl.	vergleiche
vw, w, m, s, vs	sehr schwach (= very weak), schwach (= schwach), mittel (= medium), stark (= strong), sehr stark (= very strong)
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

5.3 Ergänzende kristallographische Daten

5.3.1 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (27)



Tab. 7: Kristallographische Daten von 27.

27	
Summenformel	$C_{18}H_{21}NO_2$
$M_r/g\ mol^{-1}$	283.36
Kristallgröße/mm	$0.371 \times 0.286 \times 0.077$
T/K	173(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'Oxford XCalibur'
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
$a/\text{\AA}$	6.0995(7)
$b/\text{\AA}$	19.3994(17)
$c/\text{\AA}$	6.6567(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	106.501(12)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	755.23(14)

Z	2
Ber. Dichte/g cm ⁻³	1.246
μ/mm^{-1}	0.081
Absorptionskorrektur	'multi-scan'
Transmissionsfaktoren	0.98771–1.00000
Gemessene Reflexe	4408
R_{int}	0.0264
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0380
$\theta/^\circ$	4.202–26.371
Beobachtete Reflexe	1196
x, y (Wichtung)	0.0525, 0.1489
Verfeinerung	constr
Verfeinerte Reflexe	1588
Parameter	101
Restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0471
$R_w(F^2)$	0.1214
S	1.054
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte /e Å ⁻³	0.205
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.154

Tab. 8: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) der Nicht-Wasserstoffatome von **27**, $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$
O1	0.31812(19)	0.47584(6)	0.71501(19)	0.0377(4)
N1	-0.2837(3)	1/4	0.0899(3)	0.0273(6)
C1	-0.3793(3)	0.19621(8)	-0.0700(3)	0.0333(5)
C2	-0.5445(5)	1/4	-0.1984(4)	0.0415(8)
C3	-0.0365(4)	1/4	0.1781(3)	0.0269(7)
C4	0.0431(2)	0.31394(8)	0.3112(2)	0.0259(5)
C5	-0.0729(3)	0.33821(8)	0.4476(3)	0.0304(5)
C6	0.0118(3)	0.39249(8)	0.5843(2)	0.0304(5)
C7	0.2169(3)	0.42298(7)	0.5846(2)	0.0280(5)
C8	0.3326(3)	0.40072(8)	0.4446(3)	0.0320(5)
C9	0.2457(3)	0.34656(8)	0.3102(3)	0.0308(5)
C10	0.2074(3)	0.49829(9)	0.8655(3)	0.0405(6)

Tab. 9: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von **27**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
H1A	-0.45600	0.15800	-0.01810	0.0400
H1B	-0.26820	0.17840	-0.14060	0.0400
H2A	-0.55570	1/4	-0.34970	0.0500
H2B	-0.69750	1/4	-0.17470	0.0500
H3	0.03520	1/4	0.06040	0.0320
H5	-0.21370	0.31730	0.44800	0.0360
H6	-0.07060	0.40850	0.67670	0.0360
H8	0.47080	0.42260	0.44100	0.0380
H9	0.32620	0.33140	0.21540	0.0370
H10A	0.05430	0.51550	0.79310	0.0610
H10B	0.29710	0.53530	0.95100	0.0610
H10C	0.19470	0.45950	0.95600	0.0610

Temperaturfaktoren in der Form e^{-T} ($T = 8(\pi^2)U(\sin\theta/\lambda)^2$) für isotrope Atome.

Tab. 10: Anisotrope Auslenkungsparameter von **27**.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0383(7)	0.0331(6)	0.0400(7)	-0.0073(5)	0.0084(5)	-0.0068(5)
N1	0.0291(10)	0.0252(9)	0.0254(10)	0	0.0042(8)	0
C1	0.0368(9)	0.0300(9)	0.0307(9)	-0.0062(7)	0.0057(7)	-0.0025(7)
C2	0.0458(15)	0.0402(14)	0.0304(13)	0.0000	-0.0023(11)	0
C3	0.0269(11)	0.0289(12)	0.0262(12)	0	0.0096(9)	0
C4	0.0263(8)	0.0262(8)	0.0238(8)	0.0033(6)	0.0050(6)	0.0018(6)
C5	0.0259(8)	0.0316(9)	0.0347(9)	0.0009(7)	0.0102(7)	-0.0040(6)
C6	0.0313(9)	0.0322(9)	0.0290(9)	-0.0020(7)	0.0107(7)	0.0003(7)
C7	0.0295(8)	0.0240(8)	0.0267(8)	0.0021(6)	0.0019(7)	-0.0012(6)
C8	0.0268(8)	0.0304(9)	0.0392(10)	0.0034(7)	0.0101(7)	-0.0043(7)
C9	0.0306(9)	0.0330(9)	0.0309(9)	0.0032(7)	0.0122(7)	0.0015(6)
C10	0.0460(11)	0.0360(10)	0.0359(10)	-0.0064(8)	0.0056(8)	-0.0010(8)

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^* entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices.

Tab. 11: Bindungslängen (Å) von 27.

O1-C7	1.3718(18)	C8-C9	1.384(2)
O1-C10	1.426(2)	C1-H1A	0.9900
N1-C1	1.486(2)	C1-H1B	0.9900
N1-C3	1.454(3)	C2-H2A	0.9900
N1-C1_a	1.486(2)	C2-H2B	0.9900
C1-C2	1.532(3)	C3-H3	1.0000
C3-C4	1.5215(19)	C5-H5	0.9500
C3-C4_a	1.5215(19)	C6-H6	0.9500
C4-C5	1.383(2)	C8-H8	0.9500
C4-C9	1.390(2)	C9-H9	0.9500
C5-C6	1.392(2)	C10-H10A	0.9800
C6-C7	1.383(3)	C10-H10B	0.9800
C7-C8	1.388(2)	C10-H10C	0.9800

Tab. 12: Bindungswinkel (°) von 27.

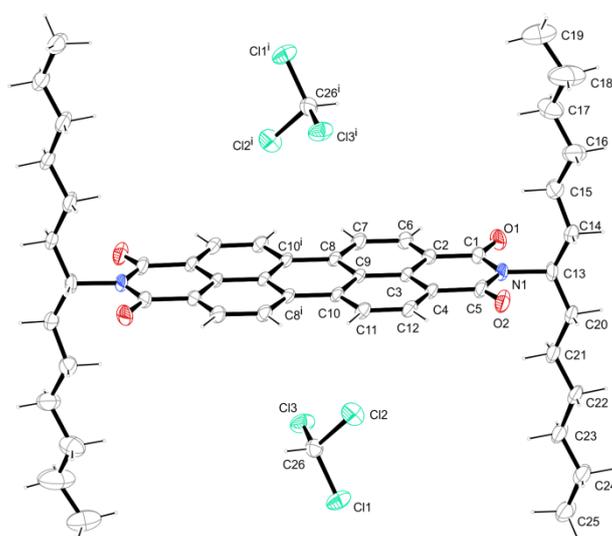
C7-O1-C10	117.07(13)	H1A-C1-H1B	111.00
C1-N1-C3	116.10(13)	C1-C2-H2A	114.00
C1-N1-C1_a	89.18(14)	C1-C2-H2B	114.00
C1_a-N1-C3	116.10(13)	H2A-C2-H2B	111.00
N1-C1-C2	89.05(12)	C1_a-C2-H2A	114.00
C1-C2-C1_a	85.90(17)	C1_a-C2-H2B	114.00
N1-C3-C4	110.97(12)	N1-C3-H3	109.00
N1-C3-C4_a	110.97(12)	C4-C3-H3	109.00
C4-C3-C4_a	109.22(14)	C4_a-C3-H3	109.00
C3-C4-C5	121.46(15)	C4-C5-H5	119.00
C3-C4-C9	120.36(15)	C6-C5-H5	119.00
C5-C4-C9	118.01(15)	C5-C6-H6	120.00
C4-C5-C6	121.53(16)	C7-C6-H6	120.00
C5-C6-C7	119.48(15)	C7-C8-H8	120.00
O1-C7-C6	124.39(14)	C9-C8-H8	120.00
O1-C7-C8	115.73(15)	C4-C9-H9	119.00
C6-C7-C8	119.87(14)	C8-C9-H9	119.00
C7-C8-C9	119.72(17)	O1-C10-H10A	110.00
C4-C9-C8	121.35(17)	O1-C10-H10B	109.00
B1-C1-H1A	114.00	O1-C10-H10C	109.00
N1-C1-H1B	114.00	H10A-C10-H10B	109.00
C2-C1-H1A	114.00	H10A-C10-H10C	109.00
C2-C1-H1B	114.00	H10B-C10-H10C	109.00

Tab. 13: Torsionswinkel (°) von 27.

C10-O1-C7-C8	-177.92(14)	C4_a-C3-C4-C5	-80.1(2)
C10-O1-C7-C6	2.8(2)	C3-C4-C9-C8	-173.77(15)
C1_a-N1-C1-C2	-19.85(17)	C5-C4-C9-C8	1.5(2)
C3-N1-C1-C2	-138.73(17)	C3-C4-C5-C6	173.57(15)
C1_a-N1-C3-C4	67.8(2)	C9-C4-C5-C6	-1.6(2)

C1-N1-C3-C4_a	-67.8(2)	C4-C5-C6-C7	-0.1(2)
C1-N1-C3-C4	170.61(13)	C5-C6-C7-C8	2.0(2)
N1-C1-C2-C1_a	19.30(16)	C5-C6-C7-O1	-178.76(14)
N1-C3-C4-C5	42.5(2)	O1-C7-C8-C9	178.55(15)
C4_a-C3-C4-C9	94.96(19)	C6-C7-C8-C9	-2.1(2)
N1-C3-C4-C9	-142.39(16)	C7-C8-C9-C4	0.4(3)

5.3.2 2,9-Bis-(1-hexylheptyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10(2H,9H)-tetraon (3)



Tab. 14: Kristallographische Daten von 3.

3	
Summenformel	$C_{52}H_{64}Cl_6N_2O_4$
$M_r/g\ mol^{-1}$	993.792
Kristallgröße/mm	$0.120 \times 0.110 \times 0.090$
T/K	100(2)
Strahlung	'Mo $K\alpha$
Diffraktometer	'Bruker D8Venture'
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	12.9904(7)
$b/\text{\AA}$	10.3999(5)

$c/\text{\AA}$	18.9334(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	101.5376(15)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	2506.2(2)
Z	2
Ber. Dichte/ g cm^{-3}	1.31694(11)
μ/mm^{-1}	0.389
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.9511–0.9985
Gemessene Reflexe	76173
R_{int}	0.0467
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0176
$\theta/^\circ$	2.88–25.41
Beobachtete Reflexe	3452
x, y (Wichtung)	0.0908, 5.7072
Verfeinerung	constr
Verfeinerte Reflexe	4600
Parameter	308
Restraints	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0758
$R_w(F^2)$	0.2201
S	1.031
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte / e \AA^{-3}	0.624
Min. Restdichte / e \AA^{-3}	–0.477

Tab. 15: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **3**, $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Mit Asterisk gekennzeichnete Atompositionen weisen einen Besetzungsfaktor kleiner 1.0 auf.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
O1	0.0617(2)	0.6139(3)	0.32674(17)	0.0661(11)
O2	0.3121(3)	0.8515(3)	0.24989(15)	0.0628(10)
N1	0.1849(3)	0.7300(3)	0.28511(16)	0.0519(11)

Anhang

C1	0.1539(3)	0.6404(4)	0.3318(2)	0.0497(14)
C2	0.2366(3)	0.5830(4)	0.38739(19)	0.0426(11)
C3	0.3429(3)	0.6162(3)	0.39253(17)	0.0365(10)
C4	0.3711(3)	0.7071(4)	0.34477(17)	0.0405(11)
C5	0.2891(3)	0.7691(4)	0.28951(19)	0.0494(13)
C6	0.2090(3)	0.4952(4)	0.4341(2)	0.0467(13)
C7	0.2845(3)	0.4381(4)	0.48689(19)	0.0437(11)
C8	0.3909(3)	0.4673(3)	0.49424(17)	0.0356(10)
C9	0.4214(3)	0.5580(3)	0.44652(16)	0.0347(10)
C10	0.5286(3)	0.5930(3)	0.45019(17)	0.0359(10)
C11	0.5529(3)	0.6822(4)	0.40145(18)	0.0418(11)
C12	0.4749(3)	0.7388(4)	0.34927(18)	0.0430(11)
C13	0.1016(4)	0.7879(5)	0.2274(2)	0.0699(16)
C14	0.0642(5)	0.9100(5)	0.2460(2)	0.0716(18)
C15	0.0475(5)	0.9487(6)	0.3159(3)	0.080(2)
C16	0.0171(5)	1.0762(5)	0.3328(3)	0.0794(19)
C17	0.0149(5)	1.1111(6)	0.4108(3)	0.086(2)
C18	-0.0007(9)	1.2401(8)	0.4283(5)	0.153(5)
C19	0.0076(7)	1.2677(7)	0.5071(4)	0.115(3)
C20	0.1074(5)	0.7469(6)	0.1562(2)	0.080(2)
C21	0.1426(4)	0.6259(5)	0.1350(2)	0.0659(16)
C22	0.1442(6)	0.5912(6)	0.0620(2)	0.094(2)
C23	0.1711(4)	0.4667(4)	0.0382(2)	0.0656(18)
C24	0.1747(7)	0.4370(7)	-0.0350(3)	0.125(3)
C25	0.1961(5)	0.3053(5)	-0.0563(3)	0.082(2)
*C11	0.83573(13)	0.49745(16)	0.21581(7)	0.0727(6)
*C12	0.78186(12)	0.71164(14)	0.29541(10)	0.0716(6)
*C13	0.7557(2)	0.45491(17)	0.34517(11)	0.0734(7)
*C26	0.8340(5)	0.5526(7)	0.3025(3)	0.056(2)
*C111	0.796(2)	0.588(3)	0.2277(16)	0.168(11)
*C122	0.818(3)	0.737(3)	0.347(2)	0.206(15)
*C133	0.7974(13)	0.4820(17)	0.3666(9)	0.076(5)
*C261	0.822(4)	0.594(3)	0.298(2)	0.032(11)

Tab. 16: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von **3**.
Mit Asterisk gekennzeichnete Atompositionen weisen einen Besetzungsfaktor kleiner 1.0 auf.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
H6	0.13710	0.47320	0.43030	0.0560
H7	0.26320	0.37770	0.51880	0.0530
H11	0.62430	0.70530	0.40370	0.0500
H12	0.49370	0.79960	0.31660	0.0520
H13	0.04080	0.73380	0.23450	0.0840
H14A	-0.00400	0.92330	0.21260	0.0860
H14B	0.11300	0.97440	0.23260	0.0860

Anhang

H15A	-0.00640	0.88980	0.32780	0.0960
H15B	0.11350	0.92930	0.35050	0.0960
H16A	-0.05400	1.09210	0.30380	0.0950
H16B	0.06520	1.13720	0.31560	0.0950
H17A	-0.04130	1.05950	0.42560	0.1030
H17B	0.08230	1.08270	0.44100	0.1030
H18A	-0.07120	1.26700	0.40230	0.1840
H18B	0.05160	1.29370	0.41040	0.1840
H19A	-0.05770	1.24200	0.52170	0.1710
H19B	0.01930	1.35990	0.51590	0.1710
H19C	0.06650	1.21920	0.53520	0.1710
H20A	0.03550	0.75790	0.12730	0.0960
H20B	0.15140	0.81190	0.13810	0.0960
H21A	0.09960	0.55980	0.15330	0.0790
H21B	0.21530	0.61500	0.16240	0.0790
H22A	0.19250	0.65270	0.04550	0.1130
H22B	0.07310	0.61060	0.03390	0.1130
H23A	0.24130	0.44560	0.06710	0.0790
H23B	0.12130	0.40510	0.05290	0.0790
H24A	0.22870	0.49330	-0.04900	0.1500
H24B	0.10630	0.46290	-0.06480	0.1500
H25A	0.25140	0.26710	-0.01940	0.1230
H25B	0.21940	0.30740	-0.10250	0.1230
H25C	0.13200	0.25360	-0.06130	0.1230
*H26	0.90730	0.55400	0.33150	0.0680
*H261	0.89980	0.58370	0.30470	0.0380

Temperaturfaktoren in der Form $e^{-T} (T = 8(\pi^2)U(\sin\theta/\lambda)^2)$ für isotrope Atome.

Tab. 17: Anisotrope Auslenkungsparameter von 3.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0385(16)	0.088(2)	0.0612(19)	-0.0147(17)	-0.0152(13)	0.0154(15)
O2	0.078(2)	0.0546(18)	0.0436(16)	0.0036(14)	-0.0169(14)	0.0043(15)
N1	0.0488(19)	0.064(2)	0.0328(16)	-0.0108(15)	-0.0158(14)	0.0188(16)
C1	0.044(2)	0.063(3)	0.035(2)	-0.0118(18)	-0.0090(16)	0.0129(19)
C2	0.0357(19)	0.055(2)	0.0320(18)	-0.0137(16)	-0.0055(14)	0.0052(16)
C3	0.0367(18)	0.045(2)	0.0235(16)	-0.0086(14)	-0.0045(13)	0.0027(15)
C4	0.048(2)	0.045(2)	0.0234(16)	-0.0068(14)	-0.0052(14)	0.0055(16)
C5	0.066(3)	0.045(2)	0.0286(18)	-0.0054(17)	-0.0109(17)	0.0119(19)
C6	0.0301(18)	0.068(3)	0.0386(19)	-0.0074(19)	-0.0012(15)	-0.0019(17)
C7	0.0352(18)	0.062(2)	0.0320(18)	-0.0027(17)	0.0021(14)	-0.0060(17)
C8	0.0337(17)	0.046(2)	0.0247(16)	-0.0057(14)	-0.0001(13)	-0.0014(15)
C9	0.0337(17)	0.0448(19)	0.0225(15)	-0.0076(14)	-0.0020(13)	0.0008(14)

Anhang

C10	0.0362(18)	0.046(2)	0.0227(15)	-0.0043(14)	-0.0006(13)	-0.0027(15)
C11	0.0419(19)	0.051(2)	0.0299(17)	-0.0044(15)	0.0010(15)	-0.0070(16)
C12	0.054(2)	0.045(2)	0.0272(17)	-0.0018(15)	0.0016(15)	-0.0028(17)
C13	0.073(3)	0.080(3)	0.041(2)	-0.013(2)	-0.026(2)	0.039(3)
C14	0.100(4)	0.075(3)	0.037(2)	0.015(2)	0.007(2)	0.042(3)
C15	0.094(4)	0.082(4)	0.054(3)	-0.019(3)	-0.011(3)	0.035(3)
C16	0.108(4)	0.070(3)	0.070(3)	0.003(3)	0.041(3)	0.017(3)
C17	0.084(4)	0.071(3)	0.105(4)	-0.023(3)	0.024(3)	0.002(3)
C18	0.250(12)	0.091(5)	0.148(8)	-0.019(5)	0.111(8)	0.020(6)
C19	0.153(7)	0.098(5)	0.109(5)	-0.040(4)	0.066(5)	-0.033(5)
C20	0.106(4)	0.095(4)	0.028(2)	0.001(2)	-0.011(2)	0.058(3)
C21	0.092(3)	0.059(3)	0.034(2)	-0.0026(19)	-0.018(2)	0.020(2)
C22	0.143(5)	0.102(4)	0.026(2)	0.000(2)	-0.008(3)	0.067(4)
C23	0.101(4)	0.054(3)	0.033(2)	0.0032(18)	-0.008(2)	0.011(2)
C24	0.187(7)	0.131(6)	0.039(3)	-0.017(3)	-0.018(4)	0.096(6)
C25	0.131(5)	0.068(3)	0.044(3)	0.008(2)	0.010(3)	0.019(3)
Cl1	0.0988(11)	0.0785(11)	0.0481(7)	0.0004(6)	0.0319(7)	-0.0139(8)
Cl2	0.0685(9)	0.0563(8)	0.0940(12)	0.0112(7)	0.0259(8)	-0.0033(6)
Cl3	0.1077(15)	0.0626(9)	0.0612(10)	0.0094(7)	0.0440(11)	-0.0044(9)
C26	0.060(4)	0.057(4)	0.054(3)	0.012(3)	0.016(2)	0.011(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^* entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices.

Tab. 18: Bindungslängen (Å) von **3**.

Cl1-C26	1.743(6)	C15-C16	1.438(8)
Cl2-C26	1.782(7)	C16-C17	1.527(8)
Cl3-C26	1.746(7)	C17-C18	1.406(11)
Cl11-C261	1.31(5)	C18-C19	1.502(12)
Cl22-C261	1.76(5)	C20-C21	1.424(8)
Cl33-C261	1.82(4)	C21-C22	1.433(6)
O1-C1	1.214(5)	C22-C23	1.437(8)
O2-C5	1.215(5)	C23-C24	1.430(7)
N1-C1	1.398(5)	C24-C25	1.470(9)
N1-C13	1.502(6)	C6-H6	0.9500
N1-C5	1.400(6)	C7-H7	0.9500
C1-C2	1.472(5)	C11-H11	0.9500
C2-C3	1.408(6)	C12-H12	0.9500

Anhang

C2-C6	1.368(6)	C13-H13	1.0000
C3-C4	1.406(5)	C14-H14A	0.9900
C3-C9	1.426(5)	C14-H14B	0.9900
C4-C12	1.374(6)	C15-H15A	0.9900
C4-C5	1.483(5)	C15-H15B	0.9900
C6-C7	1.386(5)	C16-H16A	0.9900
C7-C8	1.395(6)	C16-H16B	0.9900
C8-C10_a	1.468(5)	C17-H17B	0.9900
C8-C9	1.416(5)	C17-H17A	0.9900
C9-C10	1.428(6)	C18-H18A	0.9900
C10-C11	1.389(5)	C18-H18B	0.9900
C11-C12	1.396(5)	C19-H19A	0.9800
C13-C14	1.429(7)	C19-H19C	0.9800
C13-C20	1.430(6)	C19-H19B	0.9800
C14-C15	1.441(7)	C20-H20A	0.9900
C20-H20B	0.9900	C24-H24B	0.9900
C21-H21B	0.9900	C24-H24A	0.9900
C21-H21A	0.9900	C25-H25C	0.9800
C22-H22A	0.9900	C25-H25A	0.9800
C22-H22B	0.9900	C25-H25B	0.9800
C23-H23A	0.9900	C26-H26	1.0000
C23-H23B	0.9900	C261-H261	1.0000

Tab. 19: Bindungswinkel (°) von 3.

C1-N1-C5	123.6(3)	C8_a -C10 -C11	122.5(3)
C1-N1-C13	118.1(4)	C10 -C11 -C12	121.5(4)
C5-N1-C13	118.3(3)	C4 -C12 -C11	120.5(4)
O1-C1-N1	120.4(4)	N1 -C13 -C14	114.1(3)
O1-C1 -C2	122.1(4)	N1 -C13 -C20	113.6(4)
N1-C1 -C2	117.5(3)	C14 -C13 -C20	125.6(4)
C1-C2 -C3	121.0(3)	C13 -C14 -C15	126.6(4)
C1-C2 -C6	119.0(4)	C14 -C15 -C16	124.1(5)
C3-C2 -C6	120.0(3)	C15 -C16 -C17	119.6(5)
C2-C3 -C4	119.9(3)	C16 -C17 -C18	119.1(6)
C2-C3 -C9	119.8(3)	C17 -C18 -C19	115.6(7)
C4-C3 -C9	120.4(3)	C13 -C20 -C21	127.6(4)
C3-C4 -C5	120.2(3)	C20 -C21 -C22	124.2(4)
C3-C4 -C12	120.0(3)	C21 -C22 -C23	125.5(4)
C5-C4 -C12	119.8(3)	C22 -C23 -C24	123.8(4)
O2-C5 -N1	121.5(4)	C23 -C24 -C25	120.8(5)
O2-C5 -C4	120.8(4)	C2 -C6 -H6	120.00
N1-C5 -C4	117.7(3)	C7 -C6 -H6	120.00
C2-C6 -C7	120.9(4)	C6 -C7 -H7	119.00
C6-C7 -C8	121.5(3)	C8 -C7 -H7	119.00
C7-C8 -C9	118.7(3)	C10 -C11 -H11	119.00

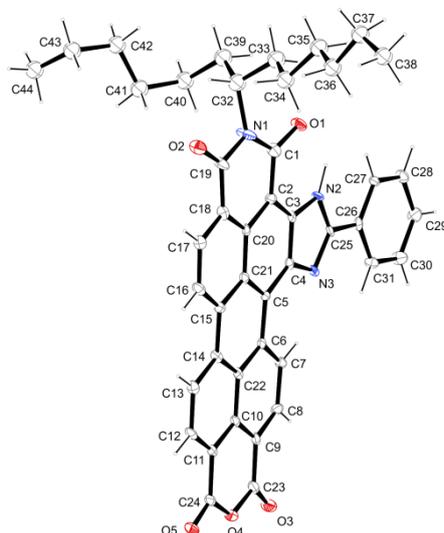
Anhang

C7-C8-C10_a	121.9(3)	C12-C11-H11	119.00
C9-C8-C10_a	119.5(3)	C4-C12-H12	120.00
C3-C9-C8	119.3(3)	C11-C12-H12	120.00
C3-C9-C10	118.5(3)	N1-C13-H13	99.00
C8-C9-C10	122.2(3)	C14-C13-H13	99.00
C9-C10-C11	119.2(3)	C20-C13-H13	99.00
C8_a-C10-C9	118.3(3)	C13-C14-H14A	106.00
C13-C14-H14B	106.00	H19A-C19-H19C	109.00
C15-C14-H14A	106.00	H19B-C19-H19C	109.00
C15-C14-H14B	106.00	C13-C20-H20A	105.00
H14A-C14-H14B	106.00	C13-C20-H20B	105.00
C14-C15-H15A	106.00	C21-C20-H20A	105.00
C14-C15-H15B	106.00	C21-C20-H20B	105.00
C16-C15-H15A	106.00	H20A-C20-H20B	106.00
C16-C15-H15B	106.00	C20-C21-H21A	106.00
H15A-C15-H15B	106.00	C20-C21-H21B	106.00
C15-C16-H16A	107.00	C22-C21-H21A	106.00
C15-C16-H16B	107.00	C22-C21-H21B	106.00
C17-C16-H16A	108.00	H21A-C21-H21B	106.00
C17-C16-H16B	108.00	C21-C22-H22A	106.00
H16A-C16-H16B	107.00	C21-C22-H22B	106.00
C16-C17-H17A	108.00	C23-C22-H22A	106.00
C16-C17-H17B	108.00	C23-C22-H22B	106.00
C18-C17-H17A	108.00	H22A-C22-H22B	106.00
C18-C17-H17B	108.00	C22-C23-H23A	106.00
H17A-C17-H17B	107.00	C22-C23-H23B	106.00
C17-C18-H18A	108.00	C24-C23-H23A	106.00
C17-C18-H18B	108.00	C24-C23-H23B	106.00
C19-C18-H18A	108.00	H23A-C23-H23B	106.00
C19-C18-H18B	108.00	C23-C24-H24A	107.00
H18A-C18-H18B	108.00	C23-C24-H24B	107.00
C18-C19-H19A	109.00	C25-C24-H24A	107.00
C18-C19-H19B	110.00	C25-C24-H24B	107.00
C18-C19-H19C	110.00	H24A-C24-H24B	107.00
H19A-C19-H19B	109.00	C24-C25-H25A	110.00
C24-C25-H25B	109.00	Cl2-C26-H26	109.00
C24-C25-H25C	110.00	Cl3-C26-H26	109.00
H25A-C25-H25B	109.00	Cl11-C261-Cl22	123(3)
H25A-C25-H25C	110.00	Cl11-C261-Cl33	131(3)
H25B-C25-H25C	109.00	Cl22-C261-Cl33	98(2)
Cl1-C26-Cl2	108.1(3)	Cl11-C261-H261	100.00
Cl1-C26-Cl3	111.3(4)	Cl22-C261-H261	99.00
Cl2-C26-Cl3	109.1(4)	Cl33-C261-H261	99.00
Cl1-C26-H26	109.00		

Tab. 20: Torsionswinkel (°) von 3.

C5-N1-C1-O1	177.4(4)	C5-C4-C12-C11	179.4(4)
C13-N1-C1-O1	-2.2(6)	C3-C4-C5-N1	-2.6(5)
C5-N1-C1-C2	-1.3(5)	C3-C4-C5-O2	177.0(4)
C13-N1-C1-C2	179.1(3)	C2-C6-C7-C8	-0.3(6)
C1-N1-C13-C14	96.4(5)	C6-C7-C8-C9	0.3(5)
C5-N1-C13-C14	-83.3(5)	C6-C7-C8-C10_a	-179.8(3)
C1-N1-C13-C20	-110.7(5)	C7-C8-C10_a-C9_a	179.8(3)
C5-N1-C13-C20	69.7(5)	C7-C8-C10_a-C11_a	-0.2(5)
C1-N1-C5-C4	2.9(5)	C9-C8-C10_a-C9_a	-0.3(5)
C13-N1-C5-C4	-177.5(3)	C9-C8-C10_a -C11_a	179.7(3)
C1-N1-C5-O2	-176.7(4)	C7-C8-C9-C3	-0.2(5)
C13-N1-C5-O2	3.0(6)	C7-C8-C9-C10	-179.8(3)
O1-C1-C2-C3	-179.4(4)	C10_a-C8-C9-C3	179.9(3)
O1-C1-C2-C6	1.2(6)	C10_a-C8-C9-C10	0.3(5)
N1-C1-C2-C6	179.8(4)	C3-C9-C10-C11	0.1(5)
N1-C1-C2-C3	-0.8(5)	C3-C9-C10-C8_a	-179.9(3)
C6-C2-C3-C4	-179.6(4)	C8-C9-C10-C11	179.7(3)
C1-C2-C3-C9	-179.4(3)	C8-C9-C10-C8_a	-0.3(5)
C6-C2-C3-C9	0.0(5)	C8_a-C10-C11-C12	-179.7(3)
C1-C2-C6-C7	179.5(4)	C9-C10-C11-C12	0.3(5)
C1-C2-C3-C4	1.0(5)	C10-C11-C12-C4	-0.1(6)
C3-C2-C6-C7	0.1(6)	N1-C13-C14-C15	-37.6(8)
C9-C3-C4-C12	1.0(5)	C20-C13-C14-C15	173.2(6)
C2-C3-C9-C8	0.0(5)	N1-C13-C20-C21	31.6(8)
C2-C3-C4-C12	-179.4(4)	C14-C13-C20-C21	-179.0(6)
C9-C3-C4-C5	-178.9(3)	C13-C14-C15-C16	175.2(6)
C2-C3-C4-C5	0.6(5)	C14-C15-C16-C17	-172.4(6)
C4-C3-C9-C10	-0.8(5)	C15-C16-C17-C18	171.3(8)
C2-C3-C9-C10	179.7(3)	C16-C17-C18-C19	-174.9(7)
C4-C3-C9-C8	179.6(3)	C13-C20-C21-C22	178.8(6)
C12-C4-C5-N1	177.5(3)	C20-C21-C22-C23	-174.7(6)
C12-C4-C5-O2	-2.9(6)	C21-C22-C23-C24	-178.1(7)
C3-C4-C12-C11	-0.6(6)	C22-C23-C24-C25	-176.0(7)

5.3.3 12-Phenyl-9-(1-hexylheptyl)imidazo[4,5-*h*]isochromeno[6',5',4':10,5,6]anthra[2,1,9-*def*]isochinolin-1,3,8,10(9*H*,11*H*)-tetraon (35a)



Tab. 21: Kristallographische Daten von **35a**.

35a	
Summenformel	$C_{44}H_{39}N_3O_5$
$M_r/g\ mol^{-1}$	689.78
Kristallgröße/mm	$0.100 \times 0.080 \times 0.010$
T/K	100(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'Bruker D8Venture'
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7.9571(11)
$b/\text{\AA}$	12.1597(14)
$c/\text{\AA}$	17.270(2)
$\alpha/^\circ$	85.192(4)
$\beta/^\circ$	86.616(4)
$\gamma/^\circ$	86.841(4)
$V/\text{\AA}^3$	1660.0(4)

Z	2
Ber. Dichte/g cm ⁻³	1.380
μ/mm^{-1}	0.091
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.8372–0.9579
Gemessene Reflexe	6005
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1179
$\theta/^\circ$	2.998–25.04
Beobachtete Reflexe	3081
x, y (Wichtung)	0.0599, 4.3387
Verfeinerung	mixed
Verfeinerte Reflexe	5365
Parameter	441
Restraints	4
$R(F_{\text{obs}})$	0.0966
$R_w(F^2)$	0.2199
S	1.055
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte /e Å ⁻³	0.377
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.711

Tab. 22: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) der Nicht-Wasserstoffatome von **35a**, $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Mit Asterisk gekennzeichnete Atompositionen weisen einen Besetzungsfaktor kleiner 1.0 auf.

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å ²]
O1	0.9095(5)	0.6922(3)	0.1535(2)	0.0312(14)
O2	0.6709(6)	0.8223(3)	0.3767(2)	0.0355(14)
O3	0.4198(5)	1.4889(3)	-0.1787(2)	0.0320(16)
O4	0.2690(5)	1.5294(3)	-0.0720(2)	0.0267(14)
O5	0.1210(5)	1.5803(3)	0.0316(2)	0.0306(14)
N1	0.7988(8)	0.7574(4)	0.2669(3)	0.043(2)
N2	0.9103(6)	0.8290(3)	0.0131(3)	0.0178(16)
N3	0.8161(6)	0.9830(3)	-0.0549(2)	0.0179(16)
C1	0.8306(8)	0.7654(4)	0.1861(3)	0.029(2)
C2	0.7668(7)	0.8660(4)	0.1431(3)	0.0200(19)
C3	0.8094(7)	0.8878(4)	0.0647(3)	0.0183(17)
C4	0.7509(7)	0.9844(4)	0.0211(3)	0.0173(19)

Anhang

C5	0.6410(7)	1.0661(4)	0.0551(3)	0.0167(19)
C6	0.5819(8)	1.1664(4)	0.0129(3)	0.0200(19)
C7	0.6286(7)	1.1939(4)	-0.0655(3)	0.0221(19)
C8	0.5653(7)	1.2904(4)	-0.1046(3)	0.0235(19)
C9	0.4494(7)	1.3615(4)	-0.0683(3)	0.0217(19)
C10	0.4024(7)	1.3382(4)	0.0107(3)	0.0190(19)
C11	0.2882(7)	1.4120(4)	0.0493(3)	0.0195(17)
C12	0.2439(7)	1.3913(4)	0.1270(3)	0.022(2)
C13	0.3081(7)	1.2976(4)	0.1679(3)	0.0242(19)
C14	0.4176(7)	1.2200(4)	0.1325(3)	0.0191(19)
C15	0.4844(7)	1.1193(4)	0.1752(3)	0.0187(19)
C16	0.4418(8)	1.0954(4)	0.2539(3)	0.026(2)
C17	0.5082(8)	1.0029(4)	0.2957(3)	0.0247(19)
C18	0.6174(8)	0.9283(4)	0.2593(3)	0.0252(19)
C19	0.6942(9)	0.8340(4)	0.3060(3)	0.030(2)
C20	0.6598(7)	0.9463(4)	0.1787(3)	0.0187(17)
C21	0.5943(7)	1.0430(4)	0.1357(3)	0.0189(19)
C22	0.4672(7)	1.2406(4)	0.0524(3)	0.0174(17)
C23	0.3836(8)	1.4603(4)	-0.1117(3)	0.024(2)
C24	0.2186(8)	1.5122(4)	0.0055(4)	0.023(2)
C25	0.9072(7)	0.8899(4)	-0.0573(3)	0.0184(19)
C26	0.9977(7)	0.8569(4)	-0.1295(3)	0.0210(19)
C27	1.0983(7)	0.7606(4)	-0.1311(3)	0.0191(19)
C28	1.1763(8)	0.7308(4)	-0.2001(3)	0.027(2)
C29	1.1499(8)	0.7967(5)	-0.2683(3)	0.032(2)
C30	1.0489(8)	0.8929(5)	-0.2676(3)	0.033(2)
C31	0.9719(7)	0.9225(4)	-0.1987(3)	0.0221(19)
*C32	0.9055(16)	0.6728(8)	0.3173(6)	0.0454(8)
*C33	0.8329(13)	0.5615(8)	0.3196(6)	0.0454(8)
*C34	0.647(2)	0.5625(15)	0.3512(13)	0.0454(8)
*C35	0.5913(14)	0.4414(8)	0.3687(6)	0.0454(8)
*C36	0.4030(14)	0.4356(8)	0.3951(6)	0.0454(8)
*C37	0.3522(14)	0.3200(7)	0.4220(6)	0.0454(8)
*C38	0.1649(13)	0.3076(8)	0.4288(6)	0.0454(8)
*C39	1.0978(15)	0.6680(8)	0.2980(7)	0.0454(8)
*C40	1.1795(14)	0.7795(7)	0.2909(5)	0.0454(8)
*C41	1.1494(14)	0.8466(8)	0.3627(6)	0.0454(8)
*C42	1.2249(14)	0.7895(8)	0.4351(5)	0.0454(8)
*C43	1.2027(15)	0.8526(7)	0.5063(5)	0.0454(8)
*C44	1.2652(15)	0.9516(8)	0.5111(6)	0.0454(8)
*C39B	0.949(3)	0.658(2)	0.3563(15)	0.0454(8)
*C40B	1.108(4)	0.702(2)	0.3161(16)	0.0454(8)
*C41B	1.227(3)	0.7357(18)	0.3760(13)	0.0454(8)
*C42B	1.173(4)	0.844(2)	0.4125(15)	0.0454(8)
*C43B	1.291(4)	0.8729(15)	0.4813(14)	0.0454(8)
*C44B	1.269(3)	0.9992(15)	0.4874(15)	0.0454(8)
*C37B	0.251(3)	0.3298(17)	0.3869(12)	0.0454(8)

Anhang

*C38B	0.166(3)	0.3798(18)	0.4582(11)	0.0454(8)
*C32B	0.809(3)	0.641(2)	0.3081(14)	0.0454(8)
*C33B	0.661(5)	0.576(4)	0.348(3)	0.0454(8)
*C34B	0.688(3)	0.4641(19)	0.3768(14)	0.0454(8)
*C35B	0.540(3)	0.415(2)	0.4137(15)	0.0454(8)
*C36B	0.406(3)	0.3986(19)	0.3633(14)	0.0454(8)

Tab. 23: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von **35a**.
Mit Asterisk gekennzeichnete Atompositionen weisen einen Besetzungsfaktor kleiner 1.0 auf.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
H17	0.47870	0.99030	0.34970	0.0300
H27	1.11360	0.71490	-0.08440	0.0230
H2	0.954(7)	0.758(5)	0.030(3)	0.033(17)
H7	0.70500	1.14560	-0.09240	0.0270
H8	0.60210	1.30810	-0.15730	0.0280
H12	0.16870	1.44160	0.15260	0.0270
H13	0.27720	1.28530	0.22180	0.0290
H16	0.36450	1.14430	0.27980	0.0310
*H37A	0.40330	0.26830	0.38480	0.0540
*H37B	0.39870	0.29850	0.47330	0.0540
*H38A	0.14170	0.22910	0.43780	0.0680
*H38B	0.11530	0.33850	0.38060	0.0680
*H38C	0.11560	0.34720	0.47250	0.0680
*H39A	1.15280	0.61960	0.33910	0.0540
*H39B	1.12050	0.63330	0.24840	0.0540
*H40A	1.13580	0.82430	0.24520	0.0540
*H40B	1.30250	0.76660	0.28090	0.0540
*H41A	1.19890	0.91950	0.35110	0.0540
*H41B	1.02650	0.85960	0.37320	0.0540
*H42A	1.17340	0.71730	0.44680	0.0540
*H42B	1.34700	0.77470	0.42360	0.0540
*H43A	1.07970	0.86180	0.51810	0.0540
*H43B	1.24840	0.80330	0.54940	0.0540
*H44A	1.24000	0.97530	0.56360	0.0540
*H44B	1.21380	1.00550	0.47300	0.0540
*H44C	1.38760	0.94650	0.50040	0.0540
H28	1.24770	0.66560	-0.20100	0.0330
H29	1.20180	0.77540	-0.31600	0.0380
H30	1.03300	0.93810	-0.31440	0.0390
H31	0.90080	0.98790	-0.19800	0.0260
*H32	0.88970	0.69600	0.37160	0.0540
*H33A	0.90060	0.50800	0.35300	0.0540
*H33B	0.84040	0.53620	0.26640	0.0540
*H34A	0.57380	0.60220	0.31230	0.0540

Anhang

*H34B	0.63370	0.60160	0.39940	0.0540
*H35A	0.61350	0.40130	0.32130	0.0540
*H35B	0.66030	0.40390	0.40990	0.0540
*H36A	0.37800	0.48380	0.43820	0.0540
*H36B	0.33410	0.46460	0.35130	0.0540
*H32B	0.85910	0.59290	0.26760	0.0540
*H33C	0.61520	0.61720	0.39230	0.0540
*H33D	0.57160	0.57840	0.31050	0.0540
*H34C	0.77700	0.45950	0.41480	0.0540
*H34D	0.72950	0.42050	0.33310	0.0540
*H35C	0.49400	0.46290	0.45450	0.0540
*H35D	0.57480	0.34290	0.44000	0.0540
*H36C	0.46100	0.36640	0.31690	0.0540
*H36D	0.36070	0.47320	0.34530	0.0540
*H37C	0.17300	0.33410	0.34400	0.0540
*H37D	0.28630	0.25130	0.39970	0.0540
*H38D	0.04340	0.37450	0.45750	0.0680
*H38E	0.19250	0.45760	0.45740	0.0680
*H38F	0.20650	0.33940	0.50550	0.0680
*H39C	0.97910	0.58700	0.38530	0.0540
*H39D	0.90760	0.71030	0.39510	0.0540
*H40C	1.07900	0.76650	0.27970	0.0540
*H40D	1.16540	0.64410	0.28550	0.0540
*H41C	1.34080	0.74300	0.35040	0.0540
*H41D	1.23500	0.67560	0.41820	0.0540
*H42C	1.05540	0.83980	0.43410	0.0540
*H42D	1.17550	0.90570	0.37110	0.0540
*H43C	1.25610	0.83260	0.53130	0.0540
*H43D	1.41100	0.85140	0.46830	0.0540
*H44D	1.36830	1.02540	0.50990	0.0680
*H44E	1.16840	1.01560	0.52090	0.0680
*H44F	1.25600	1.03660	0.43550	0.0680

Temperaturfaktoren in der Form $e^{-T} (T = 8(\pi^2)U(\sin\theta/\lambda)^2)$ für isotrope Atome.

Tab. 24: Anisotrope Auslenkungsparameter von 35a.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.042(3)	0.023(2)	0.027(2)	-0.0047(18)	0.004(2)	0.011(2)
O2	0.050(3)	0.031(2)	0.023(2)	-0.0015(18)	0.007(2)	0.009(2)
O3	0.037(3)	0.026(2)	0.032(3)	-0.0029(18)	-0.002(2)	0.009(2)
O4	0.028(3)	0.022(2)	0.030(2)	-0.0036(17)	-0.005(2)	0.0052(19)
O5	0.031(3)	0.023(2)	0.038(2)	-0.0104(19)	-0.002(2)	0.010(2)
N1	0.069(5)	0.024(3)	0.029(3)	0.005(2)	0.009(3)	0.023(3)

Anhang

N2	0.017(3)	0.010(2)	0.026(3)	-0.002(2)	-0.001(2)	0.004(2)
N3	0.017(3)	0.012(2)	0.025(3)	-0.0040(19)	0.000(2)	-0.002(2)
C1	0.034(5)	0.025(3)	0.028(3)	-0.003(3)	0.002(3)	-0.002(3)
C2	0.018(4)	0.019(3)	0.023(3)	-0.001(2)	-0.003(3)	-0.001(3)
C3	0.010(3)	0.014(3)	0.033(3)	-0.006(2)	-0.007(3)	-0.008(3)
C4	0.013(4)	0.018(3)	0.022(3)	-0.006(2)	-0.001(3)	-0.005(2)
C5	0.012(4)	0.015(3)	0.024(3)	-0.004(2)	-0.006(3)	-0.001(2)
C6	0.017(4)	0.018(3)	0.027(3)	-0.008(2)	-0.008(3)	-0.001(3)
C7	0.017(4)	0.022(3)	0.028(3)	-0.010(2)	-0.003(3)	0.007(3)
C8	0.020(4)	0.024(3)	0.027(3)	0.000(3)	-0.008(3)	-0.001(3)
C9	0.018(4)	0.020(3)	0.029(3)	-0.012(3)	-0.004(3)	-0.001(3)
C10	0.017(4)	0.015(3)	0.026(3)	-0.006(2)	-0.002(3)	-0.003(3)
C11	0.009(3)	0.017(3)	0.034(3)	-0.009(2)	-0.002(3)	-0.002(2)
C12	0.014(4)	0.016(3)	0.037(4)	-0.009(3)	0.004(3)	0.002(3)
C13	0.019(4)	0.026(3)	0.028(3)	-0.009(3)	0.003(3)	0.000(3)
C14	0.011(4)	0.017(3)	0.029(3)	-0.002(2)	0.006(3)	-0.006(3)
C15	0.016(4)	0.017(3)	0.023(3)	-0.001(2)	-0.001(3)	-0.002(3)
C16	0.021(4)	0.020(3)	0.037(4)	-0.007(3)	0.002(3)	0.002(3)
C17	0.022(4)	0.028(3)	0.024(3)	-0.005(3)	0.004(3)	-0.002(3)
C18	0.026(4)	0.024(3)	0.026(3)	-0.005(3)	0.004(3)	-0.005(3)
C19	0.043(5)	0.016(3)	0.029(4)	0.002(2)	0.010(3)	0.002(3)
C20	0.014(3)	0.019(3)	0.025(3)	-0.010(2)	-0.004(3)	-0.003(3)
C21	0.015(4)	0.018(3)	0.025(3)	-0.007(2)	-0.003(3)	-0.002(3)
C22	0.009(3)	0.015(3)	0.029(3)	-0.006(2)	0.001(3)	-0.004(2)
C23	0.021(4)	0.020(3)	0.033(4)	-0.009(3)	-0.002(3)	-0.001(3)
C24	0.017(4)	0.014(3)	0.038(4)	-0.003(3)	-0.007(3)	-0.004(3)
C25	0.018(4)	0.012(3)	0.027(3)	-0.010(2)	-0.002(3)	-0.003(3)
C26	0.019(4)	0.021(3)	0.025(3)	-0.008(2)	-0.003(3)	-0.009(3)
C27	0.014(4)	0.013(3)	0.031(3)	-0.003(2)	-0.006(3)	0.000(3)
C28	0.025(4)	0.024(3)	0.033(4)	-0.011(3)	0.001(3)	0.006(3)
C29	0.030(4)	0.041(4)	0.025(3)	-0.011(3)	-0.001(3)	0.007(3)
C30	0.035(5)	0.038(4)	0.023(3)	-0.002(3)	0.002(3)	0.010(3)
C31	0.017(4)	0.022(3)	0.026(3)	-0.002(2)	0.004(3)	0.005(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^* entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices.

Tab. 25: Bindungslängen (Å) von 35a.

O1-C1	1.218(6)	C10-C22	1.423(7)
O2-C19	1.222(6)	C10-C11	1.419(7)
O3-C23	1.203(6)	C11-C24	1.478(8)
O4-C23	1.395(7)	C11-C12	1.373(7)
O4-C24	1.377(8)	C12-C13	1.379(7)
O5-C24	1.201(7)	C13-C14	1.402(7)
N1-C1	1.400(7)	C14-C15	1.466(7)
N1-C19	1.404(8)	C14-C22	1.421(7)
N1-C32	1.542(12)	C15-C21	1.427(7)
N1-C32B	1.53(2)	C15-C16	1.392(7)
N2-C3	1.382(7)	C16-C17	1.382(7)
N2-C25	1.370(7)	C17-C18	1.385(8)
N3-C4	1.384(6)	C18-C20	1.415(7)
N3-C25	1.313(6)	C18-C19	1.471(8)
N2-H2	0.94(6)	C20-C21	1.427(7)
C1-C2	1.459(7)	C25-C26	1.477(7)
C2-C3	1.384(7)	C26-C31	1.399(7)
C2-C20	1.416(7)	C26-C27	1.383(7)
C3-C4	1.413(7)	C27-C28	1.377(7)
C4-C5	1.428(7)	C28-C29	1.388(7)
C5-C6	1.438(7)	C29-C30	1.383(9)
C5-C21	1.428(7)	C30-C31	1.372(8)
C6-C22	1.432(8)	C32-C33	1.497(14)
C6-C7	1.401(7)	C32-C39	1.546(17)
C7-C8	1.389(7)	C32B-C39B	1.46(3)
C8-C9	1.388(7)	C32B-C33B	1.55(5)
C9-C10	1.403(7)	C33-C34	1.55(2)
C9-C23	1.451(7)	C33B-C34B	1.42(5)
C34-C35	1.56(2)	C31-H31	0.9500
C34B-C35B	1.44(3)	C32-H32	1.0000
C35-C36	1.544(16)	C32B-H32B	1.0000
C35B-C36B	1.45(3)	C33-H33A	0.9900
C36-C37	1.512(13)	C33-H33B	0.9900
C36B-C37B	1.54(3)	C33B-H33C	0.9900
C37-C38	1.503(15)	C33B-H33D	0.9900
C37B-C38B	1.53(3)	C34-H34A	0.9900
C39-C40	1.528(14)	C34-H34B	0.9900
C39B-C40B	1.51(4)	C34B-H34C	0.9900
C40-C41	1.541(13)	C34B-H34D	0.9900
C40B-C41B	1.54(4)	C35-H35B	0.9900
C41-C42	1.518(14)	C35-H35A	0.9900
C41B-C42B	1.54(3)	C35B-H35D	0.9900
C42-C43	1.500(12)	C35B-H35C	0.9900
C42B-C43B	1.63(4)	C36-H36A	0.9900
C43-C44	1.338(14)	C36-H36B	0.9900

Anhang

C43B-C44B	1.55(3)	C36B-H36C	0.9900
C7-H7	0.9500	C36B-H36D	0.9900
C8-H8	0.9500	C37-H37A	0.9900
C12-H12	0.9500	C37-H37B	0.9900
C13-H13	0.9500	C37B-H37C	0.9900
C16-H16	0.9500	C37B-H37D	0.9900
C17-H17	0.9500	C38-H38A	0.9800
C27-H27	0.9500	C38-H38B	0.9800
C28-H28	0.9500	C38-H38C	0.9800
C29-H29	0.9500	C38B-H38D	0.9800
C30-H30	0.9500	C38B-H38E	0.9800
C38B-H38F	0.9800	C42-H42A	0.9900
C39-H39A	0.9900	C42B-H42D	0.9900
C39-H39B	0.9900	C42B-H42C	0.9900
C39B-H39C	0.9900	C43-H43A	0.9900
C39B-H39D	0.9900	C43-H43B	0.9900
C40-H40A	0.9900	C43B-H43C	0.9900
C40-H40B	0.9900	C43B-H43D	0.9900
C40B-H40C	0.9900	C44-H44C	0.9800
C40B-H40D	0.9900	C44-H44A	0.9800
C41-H41A	0.9900	C44-H44B	0.9800
C41-H41B	0.9900	C44B-H44D	0.9800
C41B-H41C	0.9900	C44B-H44E	0.9800
C41B-H41D	0.9900	C44B-H44F	0.9800
C42-H42B	0.9900		

Tab. 26: Bindungswinkel (°) von 35a.

C23-O4-C24	124.7(4)	C6-C7-C8	121.2(5)
C1-N1-C19	123.3(5)	C7-C8-C9	121.4(5)
C1-N1-C32	118.8(6)	C10-C9-C23	121.2(5)
C1-N1-C32B	116.5(10)	C8-C9-C23	119.6(5)
C19-N1-C32	117.1(6)	C8-C9-C10	119.1(5)
C19-N1-C32B	114.6(10)	C9-C10-C11	119.8(5)
C3-N2-C25	106.2(4)	C9-C10-C22	120.6(5)
C4-N3-C25	105.5(4)	C11-C10-C22	119.6(5)
C3-N2-H2	119(3)	C10-C11-C12	120.4(5)
C25-N2-H2	135(3)	C12-C11-C24	120.1(5)
N1-C1-C2	116.9(5)	C10-C11-C24	119.5(5)
O1-C1-N1	121.4(5)	C11-C12-C13	120.2(5)
O1-C1-C2	121.7(5)	C12-C13-C14	122.1(5)
C3-C2-C20	116.5(5)	C15-C14-C22	118.8(5)
C1-C2-C20	122.4(5)	C13-C14-C15	122.5(5)
C1-C2-C3	121.1(5)	C13-C14-C22	118.7(5)
N2-C3-C4	105.6(4)	C16-C15-C21	118.8(5)
C2-C3-C4	122.9(5)	C14-C15-C21	119.8(5)

Anhang

N2-C3-C2	131.5(5)	C14-C15-C16	121.4(5)
C3-C4-C5	122.0(5)	C15-C16-C17	122.2(5)
N3-C4-C3	109.3(4)	C16-C17-C18	120.4(5)
N3-C4-C5	128.8(5)	C17-C18-C20	119.8(5)
C6-C5-C21	121.2(5)	C17-C18-C19	119.3(5)
C4-C5-C6	123.4(5)	C19-C18-C20	120.8(5)
C4-C5-C21	115.4(4)	O2-C19-C18	121.9(5)
C5-C6-C7	123.1(5)	O2-C19-N1	120.2(5)
C5-C6-C22	118.5(5)	N1-C19-C18	117.9(5)
C7-C6-C22	118.4(5)	C2-C20-C21	122.0(5)
C18-C20-C21	120.0(5)	N1-C32B-C33B	127(2)
C2-C20-C18	118.1(5)	N1-C32B-C39B	96.9(17)
C15-C21-C20	118.9(5)	C33B-C32B-C39B	117(3)
C5-C21-C15	119.8(5)	C32-C33-C34	112.5(10)
C5-C21-C20	121.3(5)	C32B-C33B-C34B	120(3)
C10-C22-C14	119.0(5)	C33-C34-C35	109.7(12)
C6-C22-C14	121.7(5)	C33B-C34B-C35B	114(3)
C6-C22-C10	119.3(5)	C34-C35-C36	112.8(10)
O3-C23-C9	126.1(5)	C34B-C35B-C36B	116(2)
O3-C23-O4	116.8(5)	C35-C36-C37	113.4(8)
O4-C23-C9	117.2(4)	C35B-C36B-C37B	125(2)
O4-C24-C11	117.6(5)	C36-C37-C38	114.0(8)
O4-C24-O5	116.8(5)	C36B-C37B-C38B	105.9(18)
O5-C24-C11	125.6(6)	C32-C39-C40	115.3(8)
N2-C25-C26	124.5(4)	C32B-C39B-C40B	118(2)
N3-C25-C26	122.2(4)	C39-C40-C41	114.9(8)
N2-C25-N3	113.4(4)	C39B-C40B-C41B	111(2)
C27-C26-C31	119.7(5)	C40-C41-C42	113.1(8)
C25-C26-C27	121.9(5)	C40B-C41B-C42B	115(2)
C25-C26-C31	118.3(5)	C41-C42-C43	115.2(8)
C26-C27-C28	120.2(5)	C41B-C42B-C43B	114(2)
C27-C28-C29	119.5(5)	C42-C43-C44	123.6(9)
C28-C29-C30	120.9(5)	C42B-C43B-C44B	107(2)
C29-C30-C31	119.4(5)	C6-C7-H7	119.00
C26-C31-C30	120.3(5)	C8-C7-H7	119.00
N1-C32-C33	109.6(9)	C7-C8-H8	119.00
N1-C32-C39	116.6(8)	C9-C8-H8	119.00
C33-C32-C39	112.3(9)	C11-C12-H12	120.00
C13-C12-H12	120.00	C34B-C33B-H33D	107.00
C12-C13-H13	119.00	H33C-C33B-H33D	107.00
C14-C13-H13	119.00	C34B-C33B-H33C	107.00
C15-C16-H16	119.00	C32B-C33B-H33C	107.00
C17-C16-H16	119.00	C32B-C33B-H33D	107.00
C16-C17-H17	120.00	C35-C34-H34B	110.00
C18-C17-H17	120.00	C35-C34-H34A	110.00
C26-C27-H27	120.00	C33-C34-H34A	110.00
C28-C27-H27	120.00	H34A-C34-H34B	108.00

Anhang

C27-C28-H28	120.00	C33-C34-H34B	110.00
C29-C28-H28	120.00	H34C-C34B-H34D	108.00
C28-C29-H29	120.00	C35B-C34B-H34C	109.00
C30-C29-H29	120.00	C35B-C34B-H34D	109.00
C29-C30-H30	120.00	C33B-C34B-H34C	109.00
C31-C30-H30	120.00	C33B-C34B-H34D	109.00
C26-C31-H31	120.00	C36-C35-H35B	109.00
C30-C31-H31	120.00	H35A-C35-H35B	108.00
N1-C32-H32	106.00	C34-C35-H35B	109.00
C33-C32-H32	106.00	C36-C35-H35A	109.00
C39-C32-H32	106.00	C34-C35-H35A	109.00
C33B-C32B-H32B	105.00	C36B-C35B-H35D	109.00
C39B-C32B-H32B	105.00	C34B-C35B-H35C	108.00
N1-C32B-H32B	105.00	C34B-C35B-H35D	108.00
C34-C33-H33B	109.00	H35C-C35B-H35D	107.00
H33A-C33-H33B	108.00	C36B-C35B-H35C	108.00
C32-C33-H33B	109.00	C37-C36-H36B	109.00
C34-C33-H33A	109.00	H36A-C36-H36B	108.00
C32-C33-H33A	109.00	C35-C36-H36B	109.00
C37-C36-H36A	109.00	H38D-C38B-H38E	109.00
C35-C36-H36A	109.00	C40-C39-H39B	108.00
C37B-C36B-H36D	106.00	H39A-C39-H39B	107.00
H36C-C36B-H36D	106.00	C32-C39-H39B	109.00
C37B-C36B-H36C	106.00	C40-C39-H39A	108.00
C35B-C36B-H36C	106.00	C32-C39-H39A	108.00
C35B-C36B-H36D	106.00	C40B-C39B-H39D	108.00
C38-C37-H37B	109.00	H39C-C39B-H39D	107.00
C38-C37-H37A	109.00	C40B-C39B-H39C	108.00
C36-C37-H37A	109.00	C32B-C39B-H39C	108.00
H37A-C37-H37B	108.00	C32B-C39B-H39D	108.00
C36-C37-H37B	109.00	C41-C40-H40B	109.00
H37C-C37B-H37D	109.00	C41-C40-H40A	109.00
C38B-C37B-H37C	111.00	C39-C40-H40A	108.00
C38B-C37B-H37D	110.00	H40A-C40-H40B	108.00
C36B-C37B-H37C	111.00	C39-C40-H40B	109.00
C36B-C37B-H37D	111.00	H40C-C40B-H40D	108.00
H38A-C38-H38B	110.00	C41B-C40B-H40C	110.00
H38A-C38-H38C	109.00	C41B-C40B-H40D	110.00
H38B-C38-H38C	109.00	C39B-C40B-H40C	110.00
C37-C38-H38C	109.00	C39B-C40B-H40D	109.00
C37-C38-H38A	109.00	C42-C41-H41B	109.00
C37-C38-H38B	109.00	H41A-C41-H41B	108.00
C37B-C38B-H38D	109.00	C40-C41-H41B	109.00
C37B-C38B-H38E	110.00	C42-C41-H41A	109.00
C37B-C38B-H38F	110.00	C40-C41-H41A	109.00
H38D-C38B-H38F	109.00	C42B-C41B-H41D	108.00
H38E-C38B-H38F	110.00	C40B-C41B-H41C	109.00

Anhang

C40B-C41B-H41D	109.00	H43C-C43B-H43D	108.00
H41C-C41B-H41D	108.00	C44B-C43B-H43C	110.00
C42B-C41B-H41C	109.00	C44B-C43B-H43D	110.00
C43-C42-H42B	108.00	C42B-C43B-H43C	111.00
H42A-C42-H42B	108.00	C42B-C43B-H43D	110.00
C41-C42-H42B	108.00	H44A-C44-H44B	109.00
C43-C42-H42A	108.00	H44A-C44-H44C	109.00
C41-C42-H42A	108.00	H44B-C44-H44C	110.00
C43B-C42B-H42D	108.00	C43-C44-H44C	109.00
H42C-C42B-H42D	108.00	C43-C44-H44A	109.00
C43B-C42B-H42C	109.00	C43-C44-H44B	110.00
C41B-C42B-H42C	109.00	C43B-C44B-H44D	110.00
C41B-C42B-H42D	109.00	C43B-C44B-H44E	109.00
C44-C43-H43B	107.00	C43B-C44B-H44F	110.00
C44-C43-H43A	106.00	H44D-C44B-H44E	109.00
C42-C43-H43A	106.00	H44D-C44B-H44F	110.00
H43A-C43-H43B	107.00	H44E-C44B-H44F	109.00
C42-C43-H43B	106.00		

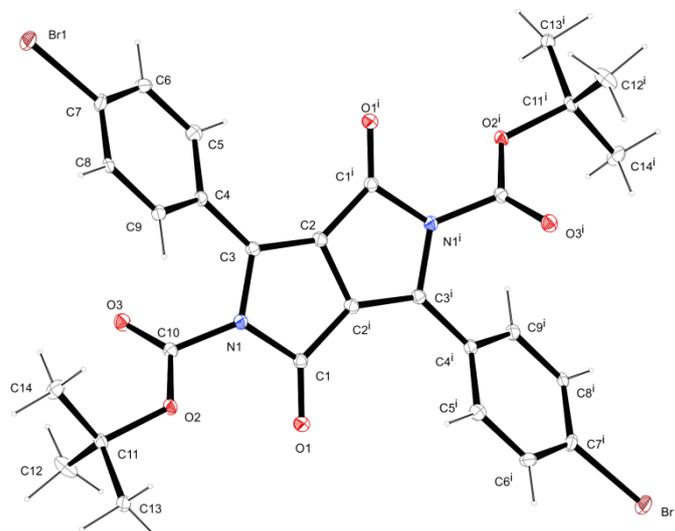
Tab. 27: Torsionswinkel (°) von 35a.

C24-O4-C23-C9	2.1(8)	C22-C10-C11-C24	-178.9(5)
C23-O4-C24-O5	178.8(5)	C9-C10-C11-C24	0.6(8)
C24-O4-C23-O3	-177.2(5)	C22-C10-C11-C12	1.9(8)
C23-O4-C24-C11	-1.4(8)	C9-C10-C22-C14	179.6(5)
C19-N1-C1-O1	-173.2(6)	C11-C10-C22-C6	179.8(5)
C32-N1-C1-O1	17.5(10)	C11-C10-C22-C14	-0.9(8)
C19-N1-C1-C2	7.6(9)	C9-C10-C22-C6	0.3(8)
C1-N1-C32-C33	-83.7(9)	C10-C11-C24-O5	179.7(6)
C19-N1-C32-C33	106.4(8)	C12-C11-C24-O5	-1.0(9)
C1-N1-C19-C18	-1.2(9)	C10-C11-C24-O4	-0.1(8)
C32-N1-C1-C2	-161.7(7)	C10-C11-C12-C13	-1.0(8)
C32-N1-C19-C18	168.2(7)	C12-C11-C24-O4	179.2(5)
C32-N1-C19-O2	-10.8(10)	C24-C11-C12-C13	179.7(5)
C1-N1-C32-C39	45.3(10)	C11-C12-C13-C14	-0.8(8)
C1-N1-C19-O2	179.8(6)	C12-C13-C14-C22	1.8(8)
C19-N1-C32-C39	-124.6(8)	C12-C13-C14-C15	-179.0(5)
C3-N2-C25-N3	1.2(6)	C13-C14-C15-C21	179.5(5)
C3-N2-C25-C26	-179.5(5)	C13-C14-C22-C10	-0.9(8)
C25-N2-C3-C4	-0.6(6)	C22-C14-C15-C16	179.3(5)
C25-N2-C3-C2	179.9(6)	C13-C14-C15-C16	0.1(8)
C25-N3-C4-C3	0.8(6)	C13-C14-C22-C6	178.4(5)
C4-N3-C25-N2	-1.2(6)	C15-C14-C22-C10	179.9(5)
C25-N3-C4-C5	-178.9(6)	C15-C14-C22-C6	-0.8(8)
C4-N3-C25-C26	179.5(5)	C22-C14-C15-C21	-1.3(8)
O1-C1-C2-C20	173.0(5)	C14-C15-C21-C5	1.1(8)

Anhang

N1-C1-C2-C3	171.9(5)	C16-C15-C21-C20	-1.5(8)
O1-C1-C2-C3	-7.3(9)	C14-C15-C21-C20	179.1(5)
N1-C1-C2-C20	-7.8(8)	C16-C15-C21-C5	-179.5(5)
C1-C2-C20-C18	1.4(8)	C14-C15-C16-C17	-177.7(5)
C3-C2-C20-C18	-178.3(5)	C21-C15-C16-C17	2.9(9)
C20-C2-C3-C4	0.0(8)	C15-C16-C17-C18	-1.9(9)
C1-C2-C20-C21	-178.3(5)	C16-C17-C18-C19	176.4(6)
C1-C2-C3-C4	-179.7(5)	C16-C17-C18-C20	-0.7(9)
C1-C2-C3-N2	-0.4(9)	C17-C18-C20-C2	-177.7(5)
C20-C2-C3-N2	179.3(5)	C17-C18-C19-O2	-3.6(9)
C3-C2-C20-C21	2.1(8)	C20-C18-C19-N1	-5.6(9)
C2-C3-C4-N3	179.4(5)	C17-C18-C20-C21	2.0(8)
C2-C3-C4-C5	-0.9(8)	C17-C18-C19-N1	177.4(6)
N2-C3-C4-N3	-0.1(6)	C20-C18-C19-O2	173.5(6)
N2-C3-C4-C5	179.6(5)	C19-C18-C20-C21	-175.0(5)
C3-C4-C5-C21	-0.3(8)	C19-C18-C20-C2	5.3(8)
N3-C4-C5-C6	-1.7(9)	C2-C20-C21-C15	178.8(5)
C3-C4-C5-C6	178.7(5)	C2-C20-C21-C5	-3.3(8)
N3-C4-C5-C21	179.4(5)	C18-C20-C21-C15	-0.9(8)
C4-C5-C6-C7	-0.8(9)	C18-C20-C21-C5	177.0(5)
C6-C5-C21-C20	-176.7(5)	N2-C25-C26-C31	174.7(5)
C4-C5-C6-C22	177.9(5)	N3-C25-C26-C27	177.7(5)
C6-C5-C21-C15	1.3(8)	N3-C25-C26-C31	-6.1(8)
C21-C5-C6-C7	178.0(5)	N2-C25-C26-C27	-1.6(8)
C4-C5-C21-C15	-179.8(5)	C25-C26-C27-C28	177.9(5)
C4-C5-C21-C20	2.2(8)	C31-C26-C27-C28	1.7(8)
C21-C5-C6-C22	-3.3(8)	C25-C26-C31-C30	-177.8(5)
C5-C6-C22-C10	-177.6(5)	C27-C26-C31-C30	-1.5(8)
C5-C6-C22-C14	3.1(8)	C26-C27-C28-C29	-1.6(9)
C22-C6-C7-C8	-0.3(8)	C27-C28-C29-C30	1.2(9)
C5-C6-C7-C8	178.4(5)	C28-C29-C30-C31	-1.0(9)
C7-C6-C22-C10	1.1(8)	C29-C30-C31-C26	1.1(9)
C7-C6-C22-C14	-178.2(5)	N1-C32-C33-C34	-57.6(13)
C6-C7-C8-C9	-2.1(8)	C39-C32-C33-C34	171.1(12)
C7-C8-C9-C23	-178.7(5)	N1-C32-C39-C40	49.6(12)
C7-C8-C9-C10	3.5(8)	C33-C32-C39-C40	177.3(9)
C10-C9-C23-O4	-1.5(8)	C32-C33-C34-C35	-168.0(11)
C23-C9-C10-C22	179.6(5)	C33-C34-C35-C36	-176.0(11)
C8-C9-C10-C11	178.0(5)	C34-C35-C36-C37	-172.7(11)
C8-C9-C23-O3	0.0(9)	C35-C36-C37-C38	-165.5(9)
C8-C9-C23-O4	-179.3(5)	C32-C39-C40-C41	55.8(13)
C10-C9-C23-O3	177.8(6)	C39-C40-C41-C42	63.2(12)
C8-C9-C10-C22	-2.6(8)	C40-C41-C42-C43	178.6(9)
C23-C9-C10-C11	0.2(8)	C41-C42-C43-C44	-61.5(15)
C9-C10-C11-C12	-178.7(5)		

5.3.4 **Di-*tert*-butyl-3,6-bis(4-bromophenyl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-2,5(1*H*,4*H*)-dicarboxylat (120)**



Tab. 28: Kristallographische Daten von **120**.

120	
Summenformel	$C_{28}H_{26}Br_2N_2O_6$
$M_r/g\ mol^{-1}$	646.33
Kristallgröße/mm	$0.040 \times 0.030 \times 0.010$
T/K	100.(2)
Strahlung	MoK α
Diffraktometer	'Bruker D8 Venture TXS'
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	10.5242(5)
$b/\text{\AA}$	10.4082(5)
$c/\text{\AA}$	12.1161(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94.7752(16)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1322.57(10)
Z	2

Anhang

Ber. Dichte/g cm ⁻³	1.623
μ/mm^{-1}	3.111
Absorptionskorrektur	Multi-Scan
Transmissionsfaktoren	0.6840–0.7456
Gemessene Reflexe	25603
R_{int}	0.0521
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0287
$\theta/^\circ$	3.147–27.500
Beobachtete Reflexe	2566
x, y (Wichtung)	0.0424, 2.4000
Verfeinerung	constr
Verfeinerte Reflexe	3039
Parameter	175
Restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0352
$R_w(F^2)$	0.0953
S	1.070
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte /e Å ⁻³	0.993
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.474

Tab. 29: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) der Nicht-Wasserstoffatome von **120**, U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq} [Å ²]
Br1	0.18061(3)	0.39623(3)	0.62503(2)	0.0282(1)
O1	0.20093(18)	0.63454(19)	-0.11225(16)	0.0188(5)
O2	0.35351(17)	0.69748(18)	0.09043(15)	0.0165(5)
O3	0.36179(18)	0.49773(18)	0.16606(16)	0.0182(5)
N1	0.1783(2)	0.5724(2)	0.07154(18)	0.0147(6)
C1	0.1376(2)	0.5854(2)	-0.0448(2)	0.0141(7)
C2	-0.0121(2)	0.4751(2)	0.0531(2)	0.0147(7)
C3	0.0884(2)	0.5025(2)	0.1281(2)	0.0135(7)
C4	0.1065(2)	0.4797(3)	0.2473(2)	0.0144(7)
C5	0.0627(3)	0.3647(3)	0.2915(2)	0.0184(8)
C6	0.0830(3)	0.3387(3)	0.4035(2)	0.0200(8)
C7	0.1446(3)	0.4317(3)	0.4727(2)	0.0183(8)
C8	0.1834(2)	0.5497(3)	0.4322(2)	0.0127(7)

Anhang

C9	0.1649(2)	0.5716(3)	0.3186(2)	0.0152(7)
C10	0.3092(2)	0.5836(2)	0.1146(2)	0.0137(7)
C11	0.4860(2)	0.7343(3)	0.1360(2)	0.0166(7)
C12	0.5842(3)	0.6425(3)	0.0932(3)	0.0269(9)
C13	0.4998(3)	0.8673(3)	0.0877(2)	0.0207(8)
C14	0.4879(3)	0.7354(3)	0.2618(2)	0.0219(8)

Tab. 30: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von **120**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
H5	0.01850	0.30410	0.24390	0.0220
H6	0.05580	0.25960	0.43300	0.0240
H8	0.22130	0.61320	0.48070	0.0150
H9	0.19240	0.65040	0.28910	0.0180
H12A	0.66990	0.67860	0.10840	0.0400
H12B	0.56620	0.63070	0.01320	0.0400
H12C	0.57950	0.55930	0.13050	0.0400
H13A	0.58220	0.90380	0.11530	0.0310
H13B	0.43080	0.92250	0.10980	0.0310
H13C	0.49520	0.86160	0.00670	0.0310
H14A	0.56700	0.77550	0.29330	0.0330
H14B	0.48330	0.64700	0.28900	0.0330
H14C	0.41460	0.78430	0.28400	0.0330

Temperaturfaktoren in der Form $e^{-T} (T = 8(\pi^2)U(\sin\theta/\lambda)^2)$ für isotrope Atome.

Tab. 31: Anisotrope Auslenkungsparameter von **120**.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Br1	0.0223(2)	0.0468(2)	0.0151(2)	0.0091(1)	0.0001(1)	0.0033(1)
O1	0.0161(9)	0.0230(10)	0.0172(9)	0.0028(8)	0.0000(7)	-0.0046(8)
O2	0.0135(9)	0.0157(9)	0.0192(9)	0.0027(7)	-0.0043(7)	-0.0047(7)
O3	0.0164(9)	0.0154(9)	0.0226(10)	0.0012(8)	-0.0001(8)	0.0008(7)
N1	0.0137(11)	0.0154(11)	0.0145(10)	0.0010(8)	-0.0017(8)	-0.0027(8)
C1	0.0138(12)	0.0127(12)	0.0155(12)	-0.0002(9)	-0.0006(9)	-0.0006(9)
C2	0.0145(12)	0.0126(12)	0.0167(13)	0.0002(10)	-0.0001(10)	-0.0025(9)
C3	0.0131(12)	0.0122(12)	0.0152(12)	-0.0005(10)	0.0006(9)	-0.0006(9)
C4	0.0113(11)	0.0167(13)	0.0149(12)	0.0004(10)	-0.0001(9)	0.0011(10)
C5	0.0175(13)	0.0186(13)	0.0189(13)	-0.0001(10)	0.0007(10)	-0.0017(10)
C6	0.0169(13)	0.0220(14)	0.0216(13)	0.0082(11)	0.0050(11)	0.0012(11)
C7	0.0144(12)	0.0292(15)	0.0112(12)	0.0026(11)	-0.0002(10)	0.0058(11)
C8	0.0079(11)	0.0164(12)	0.0135(12)	-0.0016(10)	-0.0006(9)	0.0008(9)
C9	0.0137(12)	0.0164(13)	0.0153(12)	-0.0002(10)	0.0004(10)	0.0006(10)

Anhang

C10	0.0131(12)	0.0140(12)	0.0138(11)	-0.0023(9)	0.0008(9)	-0.0008(9)
C11	0.0128(12)	0.0178(13)	0.0186(12)	0.0001(10)	-0.0021(10)	-0.0030(10)
C12	0.0168(14)	0.0281(16)	0.0368(17)	-0.0125(13)	0.0084(12)	-0.0056(12)
C13	0.0168(13)	0.0164(13)	0.0274(14)	0.0099(11)	-0.0074(11)	-0.0081(10)
C14	0.0331(16)	0.0174(13)	0.0139(12)	-0.0011(10)	-0.0053(11)	-0.0074(12)

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^* entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices.

Tab. 32: Bindungslängen (Å) von **120**.

Br1-C7	1.889(2)	C8-C9	1.393(3)
O1-C1	1.210(3)	C11-C12	1.529(4)
O2-C10	1.316(3)	C11-C13	1.515(4)
O2-C11	1.506(3)	C11-C14	1.523(3)
O3-C10	1.199(3)	C5-H5	0.9500
N1-C1	1.445(3)	C6-H6	0.9500
N1-C3	1.415(3)	C8-H8	0.9500
N1-C10	1.437(3)	C9-H9	0.9500
C1-C2_a	1.459(3)	C12-H12A	0.9800
C2-C3	1.366(3)	C12-H12B	0.9800
C2-C2_a	1.430(3)	C12-H12C	0.9800
C3-C4	1.460(3)	C13-H13A	0.9800
C4-C5	1.405(4)	C13-H13B	0.9800
C4-C9	1.397(4)	C13-H13C	0.9800
C5-C6	1.383(3)	C14-H14A	0.9800
C6-C7	1.404(4)	C14-H14B	0.9800
C7-C8	1.396(4)	C14-H14C	0.9800

Tab. 33: Bindungswinkel (°) von **120**.

C10-O2-C11	118.8(2)	O2 -C11 -C14	107.67(19)
C1-N1-C3	111.39(19)	C12 -C11 -C13	110.5(2)
C1-N1-C10	123.0(2)	C12 -C11 -C14	113.0(2)
C3-N1-C10	121.7(2)	C13 -C11 -C14	112.7(2)
O1-C1-N1	124.3(2)	C4 -C5 -H5	120.00
O1-C1-C2_a	133.0(2)	C6 -C5 -H5	120.00
N1-C1-C2_a	102.71(19)	C5 -C6 -H6	121.00

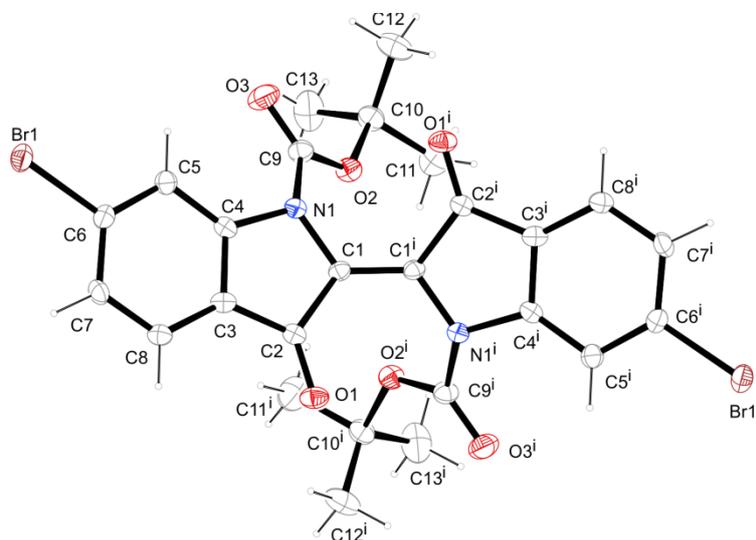
Anhang

C1_a-C2-C3	141.5(2)	C7-C6-H6	121.00
C2_a-C2-C3	109.69(19)	C7-C8-H8	121.00
C1_a-C2-C2_a	108.8(2)	C9-C8-H8	121.00
N1-C3-C2	107.3(2)	C4-C9-H9	119.00
N1-C3-C4	121.7(2)	C8-C9-H9	119.00
C2-C3-C4	130.9(2)	C11-C12-H12A	110.00
C3-C4-C5	119.7(2)	C11-C12-H12B	109.00
C3-C4-C9	121.0(2)	C11-C12-H12C	110.00
C5-C4-C9	119.3(2)	H12A-C12-H12B	109.00
C4-C5-C6	120.8(3)	H12A-C12-H12C	109.00
C5-C6-C7	118.5(3)	H12B-C12-H12C	109.00
Br1-C7-C6	119.6(2)	C11-C13-H13A	109.00
Br1-C7-C8	118.3(2)	C11-C13-H13B	109.00
C6-C7-C8	122.1(2)	C11-C13-H13C	109.00
C7-C8-C9	118.1(3)	H13A-C13-H13B	110.00
C4-C9-C8	121.2(3)	H13A-C13-H13C	109.00
O2-C10-O3	129.1(2)	H13B-C13-H13C	109.00
O2-C10-N1	109.83(19)	C11-C14-H14A	109.00
O3-C10-N1	121.1(2)	C11-C14-H14B	109.00
O2-C11-C12	110.4(2)	C11-C14-H14C	109.00
O2-C11-C13	101.9(2)	H14A-C14-H14B	109.00

Tab. 34: Torsionswinkel (°) von 120.

C11-O2-C10-O3	-3.6(4)	C1-N1-C10-O3	-122.2(3)
C11-O2-C10-N1	174.89(19)	C3-N1-C10-O2	-145.1(2)
C10-O2-C11-C12	61.4(3)	C3-N1-C10-O3	33.5(3)
C10-O2-C11-C13	178.8(2)	O1-C1-C2_a-C2	176.1(2)
C10-O2-C11-C14	-62.4(3)	O1-C1-C2_a-C3_a	-2.0(5)
C3-N1-C1-O1	-175.5(2)	N1-C1-C2_a-C2	-2.8(2)
C3-N1-C1-C2_a	3.4(2)	N1-C1-C2_a-C3_a	179.1(3)
C10-N1-C1-O1	-17.6(3)	C1_a-C2-C3-N1	-177.2(3)
C10-N1-C1-C2_a	161.4(2)	C1_a-C2-C3-C4	-2.3(5)
C1-N1-C3-C2	-2.8(2)	C2_a-C2-C3-N1	0.9(2)
C1-N1-C3-C4	-178.3(2)	C2_a-C2-C3-C4	175.8(2)
C10-N1-C3-C2	-161.1(2)	C3-C2-C2_a-C1	1.3(2)
C10-N1-C3-C4	23.5(3)	C3-C2-C2_a-C3_a	180.0(2)
C1-N1-C10-O2	59.2(3)	C1_a-C2-C2_a-C1	-179.98(19)

5.3.5 Di-*tert*-butyl-(*E*)-6,6'-dibromo-3,3'-dioxo-[2,2'-biindolinylden]-1,1'-dicarboxylat (**122**)



Tab. 35: Kristallographische Daten von **122**.

122	
Summenformel	$C_{26}H_{24}Br_2N_2O_6$
$M_r/g\ mol^{-1}$	620.287
Kristallgröße/mm	$0.090 \times 0.070 \times 0.050$
T/K	173(2)
Strahlung	'Mo $K\alpha$
Diffraktometer	'Bruker D8Quest'
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	20.7924(8)
$b/\text{\AA}$	7.2406(3)
$c/\text{\AA}$	18.1326(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	114.7594(11)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	2478.91(17)
Z	4

Ber. Dichte/g cm ⁻³	1.66206(11)
μ/mm^{-1}	3.316
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.7393–0.8621
Gemessene Reflexe	30017
R_{int}	0.0511
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0315
$\theta/^\circ$	2.47–28.37
Beobachtete Reflexe	2600
x, y (Wichtung)	0.1019, 22.1334
Verfeinerung	constr
Verfeinerte Reflexe	3089
Parameter	166
Restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0727
$R_w(F^2)$	0.1833
S	1.107
shift/error _{max}	0.001
Max. Restdichte /e Å ⁻³	6.393
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.765

Tab. 36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) der Nicht-Wasserstoffatome von **122**, $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{Å}^2]$
Br1	0.16627(2)	-0.04416(7)	0.43697(3)	0.0235(2)
O1	0.53400(19)	0.0830(5)	0.6260(2)	0.0216(10)
O2	0.41866(18)	0.4008(5)	0.7764(2)	0.0202(9)
O3	0.30885(19)	0.2715(6)	0.7196(2)	0.0318(11)
N1	0.4009(2)	0.1499(6)	0.6966(2)	0.0172(11)
C1	0.4732(2)	0.1473(6)	0.7122(3)	0.0155(11)
C2	0.4794(2)	0.0970(6)	0.6355(3)	0.0158(11)
C3	0.4068(3)	0.0584(6)	0.5774(3)	0.0169(12)
C4	0.3612(2)	0.0888(6)	0.6151(3)	0.0159(11)
C5	0.2889(3)	0.0604(6)	0.5747(3)	0.0187(12)
C6	0.2647(3)	0.0039(7)	0.4946(3)	0.0188(12)
C7	0.3080(3)	-0.0196(7)	0.4536(3)	0.0203(12)
C8	0.3803(3)	0.0050(7)	0.4963(3)	0.0184(12)

Anhang

C9	0.3706(3)	0.2793(7)	0.7327(3)	0.0200(12)
C10	0.4040(3)	0.5424(7)	0.8270(3)	0.0237(14)
C11	0.4775(3)	0.6156(9)	0.8762(4)	0.0369(17)
C12	0.3751(4)	0.4557(9)	0.8816(4)	0.038(2)
C13	0.3555(3)	0.6896(9)	0.7725(4)	0.0397(17)

Tab. 37: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von **122**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} [\text{\AA}^2]$
H5	0.25790	0.07850	0.60040	0.0220
H7	0.28830	-0.05170	0.39760	0.0250
H8	0.41140	-0.01440	0.47070	0.0230
H11A	0.49710	0.66480	0.83960	0.0550
H11B	0.50780	0.51540	0.90880	0.0550
H11C	0.47540	0.71410	0.91220	0.0550
H12A	0.32750	0.40740	0.84890	0.0570
H12B	0.37270	0.54840	0.91970	0.0570
H12C	0.40610	0.35440	0.91200	0.0570
H13A	0.30880	0.63600	0.74020	0.0600
H13B	0.37560	0.73740	0.73610	0.0600
H13C	0.35080	0.79050	0.80580	0.0600

Temperaturfaktoren in der Form $e^{-T} (T = 8(\pi^2)U(\sin\theta/\lambda)^2)$ für isotrope Atome.

Tab. 38: Anisotrope Auslenkungsparameter von **122**.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Br1	0.0185(3)	0.0262(3)	0.0208(3)	0.0007(2)	0.0032(2)	-0.0019(2)
O1	0.0230(17)	0.0196(16)	0.0272(18)	-0.0051(14)	0.0154(15)	-0.0016(13)
O2	0.0218(16)	0.0168(16)	0.0234(17)	-0.0041(13)	0.0108(14)	0.0006(13)
O3	0.0212(18)	0.040(2)	0.037(2)	-0.0143(18)	0.0149(16)	-0.0052(16)
N1	0.0167(18)	0.0203(19)	0.0158(18)	-0.0009(15)	0.0080(15)	-0.0004(15)
C1	0.0148(19)	0.015(2)	0.018(2)	-0.0012(17)	0.0081(17)	0.0012(16)
C2	0.020(2)	0.0123(19)	0.017(2)	-0.0003(16)	0.0097(17)	-0.0007(16)
C3	0.020(2)	0.012(2)	0.022(2)	-0.0006(17)	0.0122(19)	-0.0008(16)
C4	0.021(2)	0.0125(19)	0.016(2)	-0.0009(16)	0.0096(17)	-0.0015(17)
C5	0.019(2)	0.018(2)	0.018(2)	0.0013(17)	0.0067(18)	0.0011(17)
C6	0.016(2)	0.019(2)	0.019(2)	0.0012(17)	0.0051(18)	-0.0001(17)
C7	0.022(2)	0.024(2)	0.013(2)	-0.0033(18)	0.0054(18)	-0.0005(19)
C8	0.020(2)	0.018(2)	0.020(2)	-0.0014(17)	0.0111(19)	-0.0006(17)
C9	0.021(2)	0.019(2)	0.022(2)	-0.0022(18)	0.0110(19)	0.0014(18)
C10	0.027(3)	0.024(2)	0.022(2)	-0.007(2)	0.012(2)	0.001(2)
C11	0.033(3)	0.032(3)	0.042(3)	-0.012(3)	0.012(3)	0.000(2)

Anhang

C12	0.050(4)	0.042(4)	0.032(3)	-0.006(3)	0.028(3)	0.000(3)
C13	0.046(3)	0.028(3)	0.035(3)	-0.006(2)	0.007(3)	0.012(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^* entspricht den reziproken Achsenlängen und h_i den Reflektionsindices.

Tab. 39: Bindungslängen (Å) von **122**.

Br1-C6	1.900(6)	C7-C8	1.384(9)
O1-C2	1.222(6)	C10-C11	1.507(9)
O2-C9	1.318(7)	C10-C12	1.495(10)
O2-C10	1.490(7)	C10-C13	1.515(8)
O3-C9	1.205(8)	C5-H5	0.9500
N1-C1	1.409(6)	C7-H7	0.9500
N1-C4	1.428(6)	C8-H8	0.9500
N1-C9	1.431(7)	C11-H11A	0.9800
C1-C2	1.495(7)	C11-H11B	0.9800
C1-C1_a	1.357(7)	C11-H11C	0.9800
C2-C3	1.461(8)	C12-H12A	0.9800
C3-C4	1.399(8)	C12-H12B	0.9800
C3-C8	1.392(7)	C12-H12C	0.9800
C4-C5	1.384(8)	C13-H13A	0.9800
C5-C6	1.385(7)	C13-H13B	0.9800
C6-C7	1.397(9)	C13-H13C	0.9800

Tab. 40: Bindungswinkel (°) von **122**.

C9-O2-C10	122.0(5)	C11-C10-C12	110.2(5)
C1-N1-C4	108.0(4)	C11-C10-C13	111.8(5)
C1-N1-C9	123.7(4)	C12-C10-C13	112.7(6)
C4-N1-C9	120.1(4)	C4-C5-H5	122.00
N1-C1-C2	108.5(4)	C6-C5-H5	122.00
N1-C1-C1_a	124.0(4)	C6-C7-H7	121.00
C1_a-C1-C2	125.9(4)	C8-C7-H7	121.00
O1-C2-C1	126.8(4)	C3-C8-H8	120.00
O1-C2-C3	128.5(5)	C7-C8-H8	121.00
C1-C2-C3	104.6(4)	C10-C11-H11A	109.00
C2-C3-C4	108.9(4)	C10-C11-H11B	109.00

Anhang

C2-C3-C8	130.3(6)	C10-C11-H11C	109.00
C4-C3-C8	120.7(6)	H11A-C11-H11B	109.00
N1-C4-C3	109.8(4)	H11A-C11-H11C	109.00
N1-C4-C5	128.5(5)	H11B-C11-H11C	109.00
C3-C4-C5	121.7(5)	C10-C12-H12A	109.00
C4-C5-C6	115.8(6)	C10-C12-H12B	109.00
Br1-C6-C5	117.7(5)	C10-C12-H12C	110.00
Br1-C6-C7	118.1(4)	H12A-C12-H12B	110.00
C5-C6-C7	124.2(6)	H12A-C12-H12C	109.00
C6-C7-C8	118.5(5)	H12B-C12-H12C	109.00
C3-C8-C7	118.9(6)	C10-C13-H13A	109.00
O2-C9-O3	128.8(5)	C10-C13-H13B	109.00
O2-C9-N1	110.1(5)	C10-C13-H13C	110.00
O3-C9-N1	121.1(5)	H13A-C13-H13B	109.00
O2-C10-C11	100.9(5)	H13A-C13-H13C	110.00
O2-C10-C12	111.2(4)	H13B-C13-H13C	109.00
O2-C10-C13	109.5(4)		

Tab. 41: Torsionswinkel (°) von 122.

C10-O2-C9-N1	-174.5(4)	C1_a-C1-C2-C3	161.6(4)
C9-O2-C10-C11	168.7(4)	C2-C1-C1_a-C2_a	-145.0(5)
C10-O2-C9-O3	7.8(8)	N1-C1-C1_a-C2_a	18.4(7)
C9-O2-C10-C12	51.9(6)	N1-C1-C1_a-N1_a	-178.2(4)
C9-O2-C10-C13	-73.3(6)	C1-C2-C3-C4	1.8(5)
C4-N1-C9-O2	-139.8(4)	C1-C2-C3-C8	-180.0(5)
C4-N1-C1-C2	4.7(5)	O1-C2-C3-C4	178.4(5)
C1-N1-C9-O2	4.8(6)	O1-C2-C3-C8	-3.4(8)
C9-N1-C1-C2	-143.6(4)	C2-C3-C8-C7	-178.7(5)
C1-N1-C9-O3	-177.3(5)	C8-C3-C4-C5	2.5(7)
C4-N1-C9-O3	38.1(7)	C2-C3-C4-C5	-179.1(4)
C4-N1-C1-C1_a	-161.2(4)	C4-C3-C8-C7	-0.7(7)
C9-N1-C1-C1_a	50.5(7)	C2-C3-C4-N1	1.0(5)
C9-N1-C4-C3	146.0(4)	C8-C3-C4-N1	-177.4(4)
C1-N1-C4-C5	176.5(4)	N1-C4-C5-C6	178.7(5)
C1-N1-C4-C3	-3.6(5)	C3-C4-C5-C6	-1.2(7)
C9-N1-C4-C5	-34.0(7)	C4-C5-C6-C7	-1.9(7)
N1-C1-C2-O1	179.3(4)	C4-C5-C6-Br1	178.2(3)
N1-C1-C2-C3	-4.0(5)	Br1-C6-C7-C8	-176.4(4)
C2-C1-C1_a-N1_a	18.4(7)	C5-C6-C7-C8	3.7(8)
C1_a-C1-C2-O1	-15.1(8)	C6-C7-C8-C3	-2.2(7)

5.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	<i>Azulen (1)</i>	2
Abbildung 2:	<i>Synthese löslicher Perylenbisimide durch Einführung sterisch anspruchsvoller sek-Alkylreste</i>	4
Abbildung 3:	<i>Darstellung von S13-Benzoperylen 4 nach H. Langhals und S. Kirner.^[26]</i> ..	5
Abbildung 4:	<i>Darstellung von S13-Violettes-OBISIM 5 nach H. Langhals, A. Obermeier und S. Kinzel.^[27]</i>	6
Abbildung 5:	<i>Darstellung aminosubstituierter Perylenfarbstoffe nach H. Langhals und S. Christian.^[28]</i>	6
Abbildung 6:	<i>Struktur des Breitbandfarbstoffs C25 7</i>	7
Abbildung 7:	<i>Zuordnung von Winkeln für die Orientierung der Übergangsdipolmomente in einem bichromophoren System.^[31]</i>	9
Abbildung 8:	<i>Ziegler-Hafner-Synthese von Azulen über N-Methylanilin.^[14]</i>	13
Abbildung 9:	<i>Öffnung des Pyridinrings in 8 durch Angriff von N-Methylanilin</i>	14
Abbildung 10:	<i>Ziegler-Hafner-Synthese von Azulen über Dimethylamin.^[37]</i>	15
Abbildung 11:	<i>Modifizierte Ziegler-Hafner-Synthese von Azulen unter Einsatz von Pyrrolidin.^[53]</i>	17
Abbildung 12:	<i>Schematische Darstellung eines Phasenteilers.^[54] 1: Kolben mit Isohexan, 2: Kolben mit einem Gemisch aus dem Azulen-haltigen Rohprodukt und Wasser, 3: Phasenteiler, 4: Rückflusskühler, A: Aufsteigender Wasserdampf und Azulen, B: Aufsteigender Dampf des Isohexans, C: Kondensat (Wasser, Azulen, Isohexan), D: Isohexanphase mit gelöstem Azulen, E: Wasserüberlauf.^v</i>	19
Abbildung 13:	<i>Isolierung von Azulen aus dem Rohprodukt mit Hilfe eines Phasenteilers.</i>	20
Abbildung 14:	<i>Säulenchromatographische Aufreinigung von Azulen</i>	20
Abbildung 15:	<i>Zur Ringöffnung eingesetzte Amine mit den zugehörigen Siedepunkten und erzielter Ausbeute.^[37,53,56]</i>	21
Abbildung 16:	<i>Verwendete Amine mit den zugehörigen Siedepunkten.^[56]</i>	22
Abbildung 17:	<i>Mit Azulen angefärbtes Perfluordecalin</i>	24
Abbildung 18:	<i>Über Sublimation aufgereinigtes Azulen mit Apparatur (oben) und Großaufnahme (unten)</i>	25
Abbildung 19:	<i>UV/Vis-Spektren der mit Azulen (1) angefärbten Lösungsmittel. Einschub: Vergrößerte Darstellung der langwelligen Absorptionsbande mit einem Maximum bei 578 nm</i>	26

Abbildung 20:	<i>Cocoamidopropylbetain (21), Natriumdodecylpoly(oxyethylen)sulfat (22, n = 3: SLE3S), Naphthalin-1,4:5,8-tetracarbonsäureimid (20), Azulen (1).....</i>	27
Abbildung 21:	<i>Herstellung der micellaren Lösungen (oben), Azulen-Nanomicellen (links) bzw. Naphthalinbisimid-Nano-Micellen (rechts) in wässriger Lösung</i>	28
Abbildung 22:	<i>UV/Vis-Spektrum von Azulen-CAPB-Nanomicellen in Wasser im Vergleich zum entsprechenden Spektrum einer Lösung von Azulen in Ethylacetat (normiert auf 0.75 zur besseren Vergleichbarkeit)</i>	28
Abbildung 23:	<i>UV/Vis-Spektren der Naphthalinbisimid-CAPB-Nanomicellen in Wasser im Vergleich zum entsprechenden Spektrum des Naphthalinbisimids in Ethylacetat</i>	29
Abbildung 24:	<i>Von oben nach unten: DLS-Messungen von Azulen-Nanomicellen in Wasser mit SLE3S als Detergens, DLS-Messungen von Azulen-Nanomicellen in Wasser mit CAPB als Detergens, DLS-Messungen von Naphthalinbisimid-Nanomicellen in Wasser mit SLE3S als Detergens, DLS-Messungen von Naphthalinbisimid-Nanomicellen in Wasser mit CAPB als Detergens. Dargestellt ist jeweils die Messung der filtrierten Lösung (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Messung der Lösung vor der Filtration (gestrichelte Linie). Einschub: Erweiterte Abszisse</i>	30/31
Abbildung 25:	<i>Synthese von Azetidin über Hydrierung von Benzhydrylazetidin.^[57]</i>	32
Abbildung 26:	<i>Versuch zur Spaltung von Benzhydrylazetidin (24) durch katalytische Hydrierung mit Pearlman's Catalyst</i>	33
Abbildung 27:	<i>Versuch zur Spaltung von Benzhydrylazetidin (24) durch katalytische Hydrierung unter gleichzeitiger Hydrodechlorierung eines geminalen Trichloralkans</i>	34
Abbildung 28:	<i>Synthese von Azetidinhydrochlorid ausgehend von 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin-3-ol (26).^[63d]</i>	35
Abbildung 29:	<i>Neue Syntheseroute für die Darstellung von Azetidin (18)</i>	35
Abbildung 30:	<i>Molekülstruktur im Kristall von 1-(Bis(4-methoxyphenyl)methyl)azetidin (27)</i>	37
Abbildung 31:	<i>Synthese von S13-Perylenbisimid 3 ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisanhydrid (2).^[22a]</i>	39
Abbildung 32:	<i>Links: Kristalle mit 3 als Teilstruktur; Rechts: Dazugehörige Molekülstruktur im Kristall.....</i>	40
Abbildung 33:	<i>Partielle Verseifung symmetrisch substituierter Perylenbisimide.^[74]</i>	41
Abbildung 34:	<i>Laterale heterocyclische Erweiterung von 3 zu den beiden substituierten Derivaten 5 und 34</i>	43
Abbildung 35:	<i>Partielle Verseifung von S13-Violettes-OBISIM 5 zu den Regioisomeren 35a und 35b</i>	44
Abbildung 36:	<i>L.: Kristalle von 35a; R.: Dazugehörige Molekülstruktur im Kristall</i>	45

Abbildung 37:	<i>Synthese der einfach und doppelt lateral erweiterten Perylenbisimidfarbstoffe 38 und 39</i>	47
Abbildung 38:	<i>Synthese der einfach und doppelt lateral erweiterten Perylen-MIMA-Derivate 40 und 41</i>	48
Abbildung 39:	<i>Laterale Erweiterung der Perylenbisimide durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid.^[26]</i>	50
Abbildung 40:	<i>Synthese der mono- und disubstituierten Bisimide 4 und 42 nach der optimierten Diels-Alder-Clar-Reaktion und Derivatisierung dieser durch Reaktion mit 1-Hexylheptylamin zu 43 und 44</i>	52
Abbildung 41:	<i>Syntheseversuch zur Darstellung von 42 aus 4</i>	53
Abbildung 42:	<i>Syntheseversuche zur Darstellung von 45 aus 43</i>	54
Abbildung 43:	<i>Oben: Bisherige Darstellungsmethode von 46 nach S. Kinzel.^[75] Unten: Neue optimierte, vereinfachte Darstellungsmethode mit erhöhter Ausbeute</i>	55
Abbildung 44:	<i>Oben: Bisherige Darstellungsmethode von 47 nach P. Blanke.^[81c] Unten: Neue optimierte, kürzere Darstellungsmethode mit erhöhter Ausbeute</i>	56
Abbildung 45:	<i>Lösungen des neuen Chromophors 48 sowie dessen Edukt 34 in Chloroform</i>	57
Abbildung 46:	<i>Oben: Darstellungsversuch von 48 nach K. Ritter^[84], Unten: Erstmalige Darstellung von 48 in präparativ interessanter Ausbeute nach der verbesserten Synthese</i>	57
Abbildung 47:	<i>UV/Vis- (violett) und Fluoreszenzspektrum (braun) von 48</i>	58
Abbildung 48:	<i>Synthese des Trisimids 49</i>	59
Abbildung 49:	<i>UV/Vis- (violett) und Fluoreszenzspektrum (braun) von 49</i>	60
Abbildung 50:	<i>Synthese von S19-Benzoperylene-MIBA 50</i>	61
Abbildung 51:	<i>UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) von 50</i>	61
Abbildung 52:	<i>Synthese von Coronen ausgehend von Perylen nach Clar.^[79]</i>	63
Abbildung 53:	<i>Synthese des Coronenmonoimids 51 nach D. Zgela.^[87]</i>	63
Abbildung 54:	<i>UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Coronenmonoimids 51</i>	64
Abbildung 55:	<i>Syntheseroute zur Darstellung des Coronenbisimids 54</i>	65
Abbildung 56:	<i>UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Coronenbisimids 54</i>	66
Abbildung 57:	<i>Syntheseroute zur Darstellung des Coronentrisimids 59</i>	67
Abbildung 58:	<i>UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Coronentrisimids 59</i>	68

- Abbildung 59:** *Synthese der mono- und disubstituierten Bisimide 4 und 42 nach der optimierten Clar-Reaktion und Derivatisierung dieser durch Reaktion mit 1-Hexylheptylamin zu 43 und 44..... 70*
- Abbildung 60:** *UV/Vis- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Coronentetraimid 44 71*
- Abbildung 61:** *Vergleich der Absorptionsspektren der mono- und mehrfach substituierten Coronencarbonsäureimide, Monoimid 51 (grün), Bisimid 54 (rot), Trisimid 59 (türkis), Tetraimid 44 (violett)..... 72*
- Abbildung 62:** *Syntheseroute zur Darstellung des Coronen-Perylen-Bichromophors 62.. 73*
- Abbildung 63:** *Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Bichromophors 62 im Vergleich zu den Absorptionsspektren der monochromophoren Ausgangssubstanzen 60 (rot) und 61 (violett) sowie dem Fluoreszenzspektrum von 61 (orange) 74*
- Abbildung 64:** *Syntheseroute zur Darstellung eines Coronenderivates mit zwei orthogonalen funktionellen Gruppen 76*
- Abbildung 65:** *Synthese des funktionalisierten Bichromophors 68 77*
- Abbildung 66:** *Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Bichromophors 68 im Vergleich zu den Absorptionsspektren der monochromophoren Ausgangssubstanzen 66 (rot) und 61 (violett) sowie dem Fluoreszenzspektrum von 61 (türkis) 78*
- Abbildung 67:** *Synthese eines OBISIM-Farbstoffs mit einem Borsäurepinakolester als funktioneller Gruppe für den anschließenden Einsatz in einer Suzuki-Kupplung 79*
- Abbildung 68:** *Versuch zur Suzuki-Kupplung der Farbstoffe 68 und 70 zum Trichromophor 71 80*
- Abbildung 69:** *Synthese eines Benzoperylenderivats mit zwei orthogonalen funktionellen Gruppen 82*
- Abbildung 70:** *Synthese des funktionalisierten Bichromophors 75 83*
- Abbildung 71:** *Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (blau) des Bichromophors 75 im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts 73 (violett) sowie dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (orange) von S13-Perylenbisimid 3 84*
- Abbildung 72:** *Synthese des Trichromophors 76 über Suzuki-Kupplung der Farbstoffe 75 und 70 85*
- Abbildung 73:** *Absorptionsspektrum (rot) sowie Fluoreszenzspektren bei 413 nm (türkis) und 491 nm (braun) des Trichromophors 76 im Vergleich zu den Absorptionsspektren der Verbindungen 43 (schwarz) und 3 (grün) sowie dem Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (orange) des OBISIM-Derivats 70 86*

Abbildung 74:	<i>Synthese eines OBISIM-Benzoperylen-Farbstoffs mit einem Borsäurepinakolester als funktioneller Gruppe für den anschließenden Einsatz in einer Suzuki-Kupplung</i>	89
Abbildung 75:	<i>Versuch zur Suzuki-Kupplung der Farbstoffe 75 und 78 zum Trichromophor 79</i>	90
Abbildung 76:	<i>Synthese des bifunktionellen Benzoperylenderivats 83</i>	91
Abbildung 77:	<i>Synthese von 2,3,5,6-Tetramethyl-4-nitroanilin 81</i>	91
Abbildung 78:	<i>Synthese des funktionalisierten Bichromophors 84</i>	92
Abbildung 79:	<i>Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot) des Bichromophors 84 im Vergleich zum Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (grün) des strukturell verwandten Farbstoffs 75</i>	92
Abbildung 80:	<i>Versuche zur Reduktion des funktionalisierten Bichromophors 84</i>	94
Abbildung 81:	<i>S19-Benzoperylen-MIBA 50</i>	95
Abbildung 82:	<i>Syntheseroute zur Darstellung des Trichromophors 87</i>	96
Abbildung 83:	<i>Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot) des bichromophoren Produkts 86a + 86b im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts 50 (grün) sowie dem Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (orange) von S13-Perylenbisimid 3</i>	98
Abbildung 84:	<i>Absorptions- (türkis) und Fluoreszenzspektrum (rot) des Trichromophors 87 im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts 86a + 86b (orange) sowie dem Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (grün) von S13-Perylenbisimid 3</i>	99
Abbildung 85:	<i>Syntheseroute zur Darstellung der Trichromophore 89a + 89b</i>	101
Abbildung 86:	<i>Syntheseroute zur Darstellung der Bichromophore 91a + 91b</i>	102
Abbildung 87:	<i>Synthese der bichromophoren Intermediate 93a und 93b</i>	103
Abbildung 88:	<i>Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des bichromophoren Produkts 93a + 93b im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts 50 (violett) sowie dem Absorptions- (türkis) und Fluoreszenzspektrum (orange) des OBISIM-Farbstoffs 92</i>	104
Abbildung 89:	<i>Versuch zur Darstellung der Trichromophore 94a und 94b</i>	106
Abbildung 90:	<i>Synthese des Bichromophors 96 mit gleicher Orientierung der Übergangsdipolmomente</i>	108
Abbildung 91:	<i>Zuordnung der Protonen am α-Kohlenstoff der Seitenketten zu den jeweiligen Signalen im $^1\text{H-NMR}$-Spektrum</i>	109
Abbildung 92:	<i>Durch Rotationsbarriere getrennte Konformere des Perylentrisimids 43 mit Energieminima ($R = \text{C}_6\text{H}_{13}$)</i>	110

- Abbildung 93:** *Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (türkis) des Bichromophors 96 im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts 95 (grün) sowie dem Absorptions- (orange) und Fluoreszenzspektrum (violett) von S13-Perylenbisimid 3* 111
- Abbildung 94:** *Synthese des Breitbandfluoreszenzfarbstoffs 97* 112
- Abbildung 95:** *Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (grün) des bichromophoren Farbstoffs 97 im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des Edukts 61 (türkis) sowie dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des OBISIM-Benzoperylentrisimids 49* 113
- Abbildung 96:** *Synthese des Breitbandfluoreszenzfarbstoffs 99* 114
- Abbildung 97:** *Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (blau) des bichromophoren Farbstoffs 99 im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum des monochromophoren unsubstituierten Benzoperylentrisimids 43 (grün) sowie dem Absorptions- (violett) und Fluoreszenzspektrum (orange) des OBISIM-Benzoperylentrisimids 100* 115
- Abbildung 98:** *Oben: Von A. Hofer synthetisierte Metamaterialbausteine. Unten: Dazugehörige Absorptions- und Fluoreszenzspektren (durchgezogene Linie) mit dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der monochromophoren Ausgangssubstanz (gestrichelte Linie) sowie dem Absorptionsspektrum des jeweiligen Naphthalincarbonsäurebisimid-Spacers (gepunktete Linie).^[103]* 117
- Abbildung 99:** *Syntheseversuche zur Darstellung molekularer Metamaterialbausteine ausgehend von 47* 118
- Abbildung 100:** *Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (türkis) der Hantel 103 im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett) des monochromophoren modifizierten Benzoperylentrisimids 47 sowie dem Absorptionsspektrum (schwarz) des Naphthalincarbonsäurebisimidspacers 102* 119
- Abbildung 101:** *Syntheseversuche zur Darstellung molekularer Metamaterialbausteine ausgehend von 48* 120
- Abbildung 102:** *Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (türkis) der Hantel 104 im Vergleich zu dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des strukturell verwandten, modifizierten Benzoperylentrisimids 49 sowie dem Absorptionsspektrum (grün) des Naphthalincarbonsäurebisimidspacers 102* 121
- Abbildung 103:** *Syntheseversuch zur Darstellung eines J-Aggregat-analogen Multichromophors ausgehend von 37a* 122
- Abbildung 104:** *Synthese eines J-Aggregat-analogen Multichromophors ausgehend von 60* 122
- Abbildung 105:** *Absorptions- (rot) und Fluoreszenzspektrum (türkis) des Trichromophors 105 im Vergleich zu dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des monochromophoren Coronenbisimids 54 sowie dem*

<i>Absorptionsspektrum (grün) des Naphthalincarbonsäurebisimidspacers</i> 102	123
Abbildung 106: <i>Miyaura-Borylierung von Azulen.</i> ^[105]	126
Abbildung 107: <i>Synthese aminofunktionalisierter Azulenderivate.</i> ^[107]	126
Abbildung 108: <i>Synthese von Nitroethen.</i> ^[108]	127
Abbildung 109: <i>Synthese des direkt verknüpften Azulen-Perylen-Bichromophors</i> 111	128
Abbildung 110: <i>Synthese des direkt verknüpften Azulen-OBISIM-Bichromophors</i> 113	129
Abbildung 111: <i>Synthese des Azulen-Perylen-Trichromophors</i> 114	130
Abbildung 112: <i>Synthese des Azulen-Perylen-Trichromophors</i> 115	131
Abbildung 113: <i>Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett: $\lambda_{exc} = 351$ nm / türkis: $\lambda_{exc} = 546$ nm) des Azulen-Perylen-Trichromophors</i> 115 im Vergleich zum Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des monochromophoren Diamins 109b sowie dem Absorptionsspektrum (orange) des OBISIM-Perylenbisimids 69	132
Abbildung 114: <i>Synthese des Azulen-Perylen-Trichromophors</i> 116	133
Abbildung 115: <i>Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett: $\lambda_{exc} = 351$ nm / türkis: $\lambda_{exc} = 491$ nm) des Azulen-Perylen-Trichromophors</i> 116 im Vergleich zu dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des monochromophoren Diamins 109b sowie dem Absorptionsspektrum (orange) von S13-Perylenbisimid 3	134
Abbildung 116: <i>Synthese des Azulen-Perylen-Trichromophors</i> 117	136
Abbildung 117: <i>Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett: $\lambda_{exc} = 436$ nm / türkis: $\lambda_{exc} = 351$ nm) des Azulen-Perylen-Trichromophors</i> 117 im Vergleich zu dem Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des monochromophoren Diamins 109b sowie dem Absorptionsspektrum (orange) des Benzoperylen-trisimids 43	137
Abbildung 118: <i>Syntheseroute zur Darstellung des Boc-substituierten DPP-Farbstoffs</i> 120	139
Abbildung 119: <i>Molekülstruktur im Kristall des DPP-Derivats</i> 120	140
Abbildung 120: <i>Absorptions- (gelb) und Fluoreszenzspektrum (grün) des DPP-Derivats</i> 120	141
Abbildung 121: <i>Modifikation von Purpur mit Boc-Gruppen zur Steigerung der Löslichkeit</i>	142
Abbildung 122: <i>Molekülstruktur im Kristall des Purpur-Derivats</i> 122	143
Abbildung 123: <i>Absorptions- (türkis) und Fluoreszenzspektrum (violett) des Purpur-Derivats</i> 122	144
Abbildung 124: <i>Versuch zur Darstellung des DPP-Perylen-Multichromophors</i> 125	145

Abbildung 125: <i>Synthese des DPP-Azulen-Multichromophors 126</i>	146
Abbildung 126: <i>Absorptionsspektren der Farbstoffe 120 (gelb) und 126 (rot) im Vergleich zu dem von Azulen (1) (türkis)</i>	147
Abbildung 127: <i>Versuch zur Darstellung des Purpur-Perylen-Multichromophors 127</i> ...	148
Abbildung 128: <i>Synthese des Purpur-Azulen-Multichromophors 128</i>	149
Abbildung 129: <i>Absorptions- (braun) und Fluoreszenzspektrum (dunkelblau) des Purpur-Azulen-Trichromophors 128 im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett) des Edukts 122 sowie dem Absorptionsspektrum (türkis) von Azulen (1)</i>	150
Abbildung 130: <i>Reaktionsschema zur Darstellung des monosubstituierten Benzoperylentrisimids 129 sowie der disubstituierten Isomere 130a und 130b</i>	152
Abbildung 131: <i>Zuordnung der arylischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des monosubstituierten Benzoperylentrisimids 129</i>	153
Abbildung 132: <i>Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des monosubstituierten Benzoperylentrisimids 129 im Vergleich zu dem Absorptions- (türkis) und Fluoreszenzspektrum (grün) des Edukts 43</i>	154
Abbildung 133: <i>Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des zweifach substituierten Benzoperylentrisimids 130a + 130b im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (türkis) der monosubstituierten Verbindung 129 sowie dem Absorptionsspektrum des Edukts 43 (rot)</i>	155
Abbildung 134: <i>¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des zweifach substituierten Benzoperylentrisimids 130a + 130b, hier exemplarisch im Vergleich zur mutmaßlichen Struktur von 130a</i>	156
Abbildung 135: <i>COSY-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des zweifach substituierten Benzoperylentrisimids 130a + 130b</i>	156
Abbildung 136: <i>Reaktionsschema zur Darstellung des OBISIM-Benzoperylentrisimids 100 sowie der Pyrrolidin-substituierten Isomere 131a und 131b</i>	158
Abbildung 137: <i>Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (violett) des monosubstituierten OBISIM-Benzoperylentrisimids 131a + 131b im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (türkis) des Edukts 100</i>	159
Abbildung 138: <i>¹H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des zweifach substituierten Benzoperylentrisimids 131a + 131b, hier exemplarisch im Vergleich zur mutmaßlichen Struktur von 131a</i>	160
Abbildung 139: <i>COSY-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl₃, 27 °C) des zweifach substituierten Benzoperylentrisimids 131a + 131b</i>	161

- Abbildung 140:** Reaktionsschema zur Darstellung des monosubstituierten Benzoperylen-trisimids **132** sowie der disubstituierten Isomere **133a** und **133b** 163
- Abbildung 141:** Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (türkis) des monosubstituierten Benzoperylen-trisimids **132** im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett) der monosubstituierten Verbindung **129** sowie dem Absorptionsspektrum (rot) des Edukts **43** 164
- Abbildung 142:** Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) des zweifach Azetidin-substituierten Benzoperylen-trisimids **133a+133b** im Vergleich zu dem Absorptions- (braun) und Fluoreszenzspektrum (violett) der doppelt Pyrrolidin-substituierten Verbindung **130a+130b** sowie dem Absorptionsspektrum (grün) des Edukts **43** 165
- Abbildung 143:** Reaktionsschema zur Darstellung der mono- und disubstituierten S13-Perylenbisimide **134** und **135** 166
- Abbildung 144:** Zuordnung der arylischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) des disubstituierten Perylenbisimids **135** (oben), Ausschnitt aus dem HMBC-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) des disubstituierten Perylenbisimids **135** (unten) 167/168
- Abbildung 145:** Ausschnitt aus dem COSY-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) von **135** (oben), Ausschnitt aus dem NOESY-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 27 °C) von **135** (unten) 169
- Abbildung 146:** Übersicht über die theoretisch denkbaren Konstituisisomere des disubstituierten Perylenbisimids **135**, welche zwei HMBC-Kopplungen zwischen den Carbonylkohlenstoffatomen und den benachbarten aromatischen Protonen aufweisen. Die NMR-spektroskopischen Analysen deuten darauf hin, dass das hier hervorgehobene 2,11-Muster vorliegt . 170
- Abbildung 147:** Absorptions- (blau) und Fluoreszenzspektrum (rot) des zweifach Azetidin-substituierten Perylenbisimids **135** im Vergleich zu dem Absorptions- (grün) und Fluoreszenzspektrum (violett) der monosubstituierten Verbindung **134** sowie dem Absorptionsspektrum (braun) des Edukts **3** 171
- Abbildung 148:** Lösungen der entsprechenden, Azetidin-substituierten Farbstoffe und ihrer Edukte in Chloroform 172
- Abbildung 149:** UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Perylenbisimid **3** in einem Gemisch von CHCl_3 /Azetidin = 17:13 bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min. Einschub: Isosbestischer Punkt bei 541 nm 174
- Abbildung 150:** Änderung der Extinktion der Absorptionsbanden des Edukts bei 526 nm bzw. des Produkts bei 623 nm während der Umsetzung von **3** in einem Gemisch von CHCl_3 /Azetidin = 17:13. Einschub: Kinetik erster Ordnung bei 526 nm ($k_{25\text{ °C}} = 5.48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $R^2 = 1.00$, $n = 20$ Messungen) 175
- Abbildung 151:** UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Perylenbisimid **3** in einem Gemisch von CHCl_3 /Azetidin = 17:13 bei 15,

20, 30,35 und 40 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min	176/177
Abbildung 152: Arrhenius-Plot der Umsetzung von 3 mit Azetidin	179
Abbildung 153: Eyring-Plot der Umsetzung von 3 mit Azetidin	180
Abbildung 154: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Perylenbisimid 3 bei unterschiedlichen Konzentrationen von Azetidin und einer Temperatur von 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min	182/183
Abbildung 155: Bestimmung der Reaktionsordnung der Umsetzung von 3 mit Azetidin ..	184
Abbildung 156: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von R10-Perylenbisimid 136 in einem Gemisch von CHCl ₃ /Azetidin = 17:13 bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min	185
Abbildung 157: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-MIM 55 in reinem Azetidin bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 2 h. Die letzte Messung wurde nach einer Reaktionszeit von 9 Tagen durchgeführt	186
Abbildung 158: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Naphthalinbisimid 137 in einem Gemisch von CHCl ₃ /Azetidin = 17:13 bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min. Die letzte Messung wurde nach einer Reaktionszeit von 38.5 h aufgenommen	187
Abbildung 159: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Naphthalinimid 138 in reinem Azetidin bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 2 h. Die letzten beiden Messungen wurden nach einer Reaktionszeit von 11 bzw. 19 d aufgenommen	188
Abbildung 160: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Benzoperylentrismid 43 in reinem Azetidin bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min. Die letzten beiden Messungen wurden nach einer Reaktionszeit von 14.5 h bzw. 6 d aufgenommen	189
Abbildung 161: UV/Vis-Spektren der reaktionskinetischen Untersuchung der Umsetzung von S13-Violettes-OBISIM-Benzoperylentrismid 100 in einem Gemisch von CHCl ₃ /Azetidin = 17:13 bei 25 °C, aufgenommen in einem Intervall von jeweils 5 min	190
Abbildung 162: Reaktionskinetiken erster Ordnung der peri-Arylene 3 , 136 sowie 137 hinsichtlich der Abnahme der Extinktion bei 526 bzw. 527 bzw. 381 nm bei einer Temperatur von 25 °C und einem Messintervall von 5 min in einem Gemisch von CHCl ₃ /Azetidin = 17:13	191
Abbildung 163: Berechnete Struktur (DFT, B3LYP) eines Addukts von Azetidin mit N,N'-Dimethylperylene,3,4,9,10-bisdicarboximid	192
Abbildung 164: Vermuteter Reaktionsmechanismus der Kernsubstitution von Perylenbisimiden durch nucleophilen Angriff von Azetidin bzw. Pyrrolidin, gefolgt von einem Protonenaustausch mit anschließender oxidativer Rearomatisierung	193

5.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	<i>Übersicht über die mit Azulen (1) angefärbten Lösungsmittel und die ermittelte Sättigungskonzentration</i>	26
Tabelle 2:	<i>Übersicht über die mittels reaktionskinetischer Messreihen bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k sowie weitere, in diesem Zusammenhang relevante Parameter</i>	177
Tabelle 3:	<i>Relevante Daten zur Erstellung des entsprechenden Arrhenius-Plots</i>	178
Tabelle 4:	<i>Relevante Daten zur Erstellung des entsprechenden Eyring-Plots</i>	180
Tabelle 5:	<i>Übersicht über die mittels reaktionskinetischer Messreihen bei unterschiedlichen Konzentrationen an Azetidin im Reaktionsmedium ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k sowie weitere, in diesem Zusammenhang relevante Parameter</i>	182
Tabelle 6:	<i>Übersicht über die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k verschiedener peri-Arylene sowie weiterer, in diesem Zusammenhang relevanter Parameter</i>	190
Tabelle 7:	<i>Kristallographische Daten von 27</i>	401
Tabelle 8:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 27, $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors</i>	402
Tabelle 9:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von 27</i>	403
Tabelle 10:	<i>Anisotrope Auslenkungsparameter von 27</i>	403
Tabelle 11:	<i>Bindungslängen (\AA) von 27</i>	404
Tabelle 12:	<i>Bindungswinkel ($^\circ$) von 27</i>	404
Tabelle 13:	<i>Torsionswinkel ($^\circ$) von 27</i>	404
Tabelle 14:	<i>Kristallographische Daten von 3</i>	405
Tabelle 15:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 3, $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors. Mit Asterisk gekennzeichnete Atompositionen weisen einen Besetzungsfaktor kleiner 1.0 auf</i>	406
Tabelle 16:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von 3. Mit Asterisk gekennzeichnete Atompositionen weisen einen Besetzungsfaktor kleiner 1.0 auf</i>	407
Tabelle 17:	<i>Anisotrope Auslenkungsparameter von 3</i>	408
Tabelle 18:	<i>Bindungslängen (\AA) von 3</i>	409
Tabelle 19:	<i>Bindungswinkel ($^\circ$) von 3</i>	410

Tabelle 20:	<i>Torsionswinkel (°) von 3</i>	412
Tabelle 21:	<i>Kristallographische Daten von 35a</i>	413
Tabelle 22:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 35a, $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors. Mit Asterisk gekennzeichnete Atompositionen weisen einen Besetzungsfaktor kleiner 1.0 auf</i>	414
Tabelle 23:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von 35a. Mit Asterisk gekennzeichnete Atompositionen weisen einen Besetzungsfaktor kleiner 1.0 auf</i>	416
Tabelle 24:	<i>Anisotrope Auslenkungsparameter von 35a</i>	417
Tabelle 25:	<i>Bindungslängen (\AA) von 35a</i>	419
Tabelle 26:	<i>Bindungswinkel (°) von 35a</i>	420
Tabelle 27:	<i>Torsionswinkel (°) von 35a</i>	423
Tabelle 28:	<i>Kristallographische Daten von 120</i>	425
Tabelle 29:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 120, $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors</i>	426
Tabelle 30:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von 120</i>	427
Tabelle 31:	<i>Anisotrope Auslenkungsparameter von 120</i>	427
Tabelle 32:	<i>Bindungslängen (\AA) von 120</i>	428
Tabelle 33:	<i>Bindungswinkel (°) von 120</i>	428
Tabelle 34:	<i>Torsionswinkel (°) von 120</i>	429
Tabelle 35:	<i>Kristallographische Daten von 122</i>	430
Tabelle 36:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Nicht-Wasserstoffatome von 122, $U(eq)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors</i>	431
Tabelle 37:	<i>Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) der Wasserstoffatome von 122</i>	432
Tabelle 38:	<i>Anisotrope Auslenkungsparameter von 122</i>	432
Tabelle 39:	<i>Bindungslängen (\AA) von 122</i>	433
Tabelle 40:	<i>Bindungswinkel (°) von 122</i>	433
Tabelle 41:	<i>Torsionswinkel (°) von 122</i>	434

5.6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Valladas, J. Clottes, J.-M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier, N. Tisnérat-Laborde, *Nature* **2001**, *413*, 479.
- [2] P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 765-770.
- [3] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [4] R. M. Christie, *Colour Chemistry, RSC paperbacks*, Cambridge **2001**.
- [5] H. Langhals, A. Varja, P. Laubichler, M. Kernt, K. Eibl, C. Haritoglou, *J. med. Chem.* **2011**, *54*, 3903-3925.
- [6] H. Langhals, H. G. Löhmannsröben, *Appl. Phys. [Part B]* **1989**, *48*, 449-452.
- [7] C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher, H. Langhals, *Zeitschr. Analyt. Chem.* **1985**, *320*, 361-364.
- [8] C. Li, H. Wonneberger, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 613-636.
- [9] G. G. Habermehl, P. E. Hammann, H. C. Krebs, W. Ternes, *Naturstoffchemie: Eine Einführung*, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**, 21.
- [10] A. E. Sherndal, *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, *37*, 1537-1544.
- [11] L. Ruzicka, E. A. Rudolph, *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 118-140.
- [12] A. Pfau, P. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1936**, *19*, 858-879.
- [13] P. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1941**, *24*, 283-294.
- [14] K. Ziegler, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 301.
- [15] (a) R. S. H. Liu, A. E. Asato, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 179-194. (b) R. S. H. Liu, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 183-185.
- [16] G. Binsch, E. Heilbronner, R. Jankow, D. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *4*, 135-138.
- [17] H. J. Tobler, A. Bauder, H. H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, *18*, 239-246.

- [18] K.-P. Zeller, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band V/2c, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1985**, 413-415.
- [19] M. Kardos, *Ger. Offen.* DE 276357 A, 14. Juni **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, 12, 492; *Chem. Abstr.* **1914**, 8, 3243.
- [20] G. Geissler, H. Remy, *Hoechst AG, Ger. Offen.* DE 1130099 B1, 24. Mai **1962**; *Chem. Abstr.* **1962**, 57, 11346.
- [21] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934.
- [22] (a) S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230. (b) H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733-748.
- [23] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189-1193.
- [24] W. König, *J. Prakt. Chem.* **1925**, 112, 1-36.
- [25] W. Ismailsky, *Dissertation*, Universität Dresden, **1913**.
- [26] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 365-380.
- [27] H. Langhals, A. Obermeier, S. Kinzel, *Ger. Offen.* DE 102007059683, 12. Dezember **2007**.
- [28] S. Christian, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- [29] S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 172-174.
- [30] (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.
- [31] Prof. Dr. D. Lamb, Vorlesung „*Biophysikalische Chemie*“, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- [32] H. Langhals, A. J. Esterbauer, A. Walter, E. Riedle, I. Pugliesi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16777.
- [33] K. Hafner, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 606, 79-89.
- [34] W. König, *J. Prakt. Chem.* **1904**, 69, 105-137.

- [35] T. Zincke, W. Würker, *Liebigs Ann. Chem.* **1904**, 338, 107-141.
- [36] (a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797-869. (b) L.-F. Tietze, T. Eicher, U. Diederichsen, A. Speicher, *Reactions and syntheses in the organic chemistry laboratory*, 1. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2007**, 170.
- [37] K. Hafner, K.-P. Meinhardt, *Organic Syntheses* **1984**, 62, 134-137.
- [38] L. T. Scott, M. A. Minton, M. A. Kirms, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6311-6314.
- [39] M. Sato, S. Ebine, J. Tsunetsugu, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 2769-2770.
- [40] D. Copland, D. Leaver, W. B. Menzies, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 639-640.
- [41] T. Severin, I. Ipach, *Synthesis* **1978**, 592-593.
- [42] D. Mukherjee, L. C. Dunn, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 251-252.
- [43] T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, Y. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, 35, 1179-1188.
- [44] M. Oda, Y. Kitahara, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1969**, 352.
- [45] D. J. Ehntholt, R. C. Kerber, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1970**, 1451-1452.
- [46] P. W. Yang, M. Yasunami, K. Takase, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 4275-4278.
- [47] S. Carret, A. Blanc, Y. Coquerel, M. Berthod, A. E. Greene, J.-P. Deprés, *Angew. Chem.* **2005**, 32, 5130-5133.
- [48] K. Rudolf, D. Robinette, T. Koenig, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 641-647.
- [49] T. D. Lash, J. A. El-Beck, G. M. Ferrence, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8402-8415.
- [50] H. Krauch, W. Kunz, *Reaktionen der organischen Chemie*, 6. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1997**, 152.
- [51] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 5. Auflage, Thieme, Stuttgart, **2005**, 581.
- [52] K.-P. Zeller, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band V/2c, Thieme, Stuttgart, **1985**, 127ff.
- [53] M. Eberspächer, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**.

- [54] S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, 1. Auflage, Lehmanns Media, Berlin, **2006**, 111-112.
- [55] H. Brockmann, H. Schodder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, 74, 73-78.
- [56] Die Siedepunkte der aufgeführten Amine wurden den Angaben der jeweiligen Sicherheitsdatenblätter entnommen, abgerufen unter <http://www.sigmaaldrich.com> am 04.11.2016 unter Verwendung der Suchmaske der Website.
- [57] D. H. Causey, R. P. Mays, D. A. Shamblee, Y. S. Lo, *Synth. Commun.* **2006**, 18, 205-211.
- [58] S. Binder, M. Velikay, A. Wedrich, U. Stolba, P. Datlinger, *Spektrum Augenheilkd* **1992**, 6, 4-7.
- [59] M. Guarrera, L. Turbino, A. Rebora, *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* **2001**, 15, 486-487.
- [60] z. B. <http://shop.eckstein-kosmetik.de/Produkte/Gesicht/Spezialpflege/Azulen-Paste-15ml.html>, abgerufen am 04.11.2016.
- [61] G. A. Sotiriou, C. Watson, K. M. Murdaugh, T. H. Darrah, G. Pyrgiotakis, A. Elder, J. D. Brain, P. Demokritou, *Environ. Sci.: Nano* **2014**, 1, 144-153.
- [62] (a) H. Langhals, M. Eberspächer, A. Hofer, *J. Chem. Educ.* **2015**, 92, 1725-1729.
(b) H. Langhals, M. Eberspächer, *Ger. Offen.* DE 102014012594A1, 27. August **2013**.
(c) H. Langhals, M. Eberspächer, *Ger. Offen.* DE 102013014249A1, 27. August **2013**.
- [63] (a) J. Szmuszkowicz, M. P. Kane, L. G. Laurian, C. G. Chidester, T. A. Scahill, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3562-3564. (b) D. H. Wadsworth, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1184-1187. (c) J. White, G. J. McGillivray, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1973-1976. (d) V. R. Gaertner, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2972-2976. (d) Y. Nitta, Y. Kanamori, *Heterocycles* **1986**, 2467-2470.
- [64] E. Bacque, J.-M. Paris, S. Le Bitoux, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 803-812.
- [65] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/212911?lang=de®ion=DE>, abgerufen am 05.11.2016.
- [66] A. P. Patwardhan, Z. Lu, V. R. Pulgam, W. D. Wulff, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2201-2204.

- [67] C. Cheng, J. Sun, L. Xing, J. Xu, Xinyan Wang, Y. Hu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5671-5674.
- [68] Z. Lu, *Dissertation*, Michigan State University, East Lansing, **2008**.
- [69] W. J. Greenlee, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2632-2634.
- [70] A. G. Anderson Jr., R. Lok, *J. Org. Chem.* **1972**, 3953-3955.
- [71] L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Band 1, Wiley, New York, **1967**, 581-595.
- [72] H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1309-1343.
- [73] H. Langhals, *Anleitung Polymerpraktikum*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.
- [74] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529-535.
- [75] S. Kinzel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2010**.
- [76] A. Walter, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- [77] A. Hofer, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2012**.
- [78] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65*, 846-859.
- [79] E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, *96*, 4616-4619.
- [80] M. Zander, *Chem. Ztg.* **1975**, *99*, 92-93.
- [81] (a) H. Langhals, P. Blanke, *Dyes Pigm.* **2003**, *59*, 109-116. (b) H. Langhals, P. Blanke, *Ger. Offen.* DE 10132116.3, 03. Juli **2001**. (c) P. Blanke, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1999**. (d) P. Blanke, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2002**.
- [82] A. Obermeier, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2008**.
- [83] S. Poxleitner, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2007**.
- [84] K. Ritter, *Masterarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2013**.
- [85] (a) L. Flamigni, A. Zanelli, H. Langhals, B. Böck, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1503-1509. (b) B. Ventura, H. Langhals, B. Böck, L. Flamigni, *Chem. Commun.* **2012**,

- 48, 4226-4228. (c) B. Böck, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- [86] E. Jennings, W. Montgomery, Ph. Lerch, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 15753-15758.
- [87] D. Zgela, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2015**.
- [88] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1746-1753.
- [89] M. Rauscher, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2006**.
- [90] M. Zwiener, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2014**.
- [91] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [92] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [93] A. Walter, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2011**.
- [94] C. Dietl, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2013**.
- [95] W. Jona, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1997**.
- [96] A. Béchamp, *Ann. Chim. Phys.* **1854**, *4*, 186-196.
- [97] R. L. Augustine, *Heterogenous Catalysis for the Synthetic Chemist*, 1. Auflage, Marcel Dekker Inc., New York, **1996**, 220-221.
- [98] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 5. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, 154ff.
- [99] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme, Stuttgart, **2005**, 53-55.
- [100] H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110-2116.
- [101] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme, Stuttgart, **2005**, 108.
- [102] (a) N. Liu, H. Giessen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10034-10049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9838-9852. (b) R. Shelby, D. R. Smith, S. Schultz, *Science* **2001**, *292*, 77-

79. (c) V. G. Veselago, *Sov. Phys. Usp.* **1968**, *10*, 509-514. (d) D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, S. Schultz, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *84*, 4184-4187. (e) N. Katsarakis, T. Koschny, M. Kafesaki, E. N. Economou, E. Ozbay, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 201101. (f) J. F. Zhou, L. Zhang, G. Tuttle, T. Koschny, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 041101. (g) J. B. Pendry, D. Schurig, D. R. Smith, *Science* **2006**, *312*, 1780-1782. (h) D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, D. R. Smith, *Science* **2006**, *314*, 977-980.
- [103] H. Langhals, A. Hofer, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5889-5897.
- [104] H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 998-1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 952-955.
- [105] K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3663-3665.
- [106] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391.
- [107] S. Kurokawa, A. G. Anderson Jr., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 367-373.
- [108] D. Ranganathan, C. B. Rao, S. Ranganathan, A. K. Mehrotra, R. Iyengar, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1185-1189.
- [109] P. Rajasingh, R. Cohen, E. Shirman, L. J. W. Shimon, B. Rybtchinski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5973-5979.
- [110] J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden, G. Rihs, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1992**, *48*, 696-700.
- [111] (a) Y. Zhu, A. R. Rabindranath, T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6981-6989. (b) Y. Zhu, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2006**.
- [112] (a) A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 615-643. (b) G. Zhang, L. Song, S. Bi, Y. Wu, J. Yu, L. Wang, *Dyes Pigm.* **2014**, *102*, 100-106.
- [113] H. G. O. Becker, W. Berger, et al., *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**, 475.

- [114] (a) J. S. Zambounis, Z. Hao, A. Iqbal., *Nature* **1997**, 388, 131-132. (b) L. Grehn, U. Ragnarsson, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 291-296.
- [115] (a) E. J. MacLean, M. Tremayne, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, A. F. M. Iqbal, Z. Hao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1513-1519. (b) C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5547-5565.
- [116] P. Imming, I. Imhof, M. Zentgraf, *Synth. Commun.* **2001**, 31, 3721-3727.
- [117] P. Rys, H. Zollinger, *Farbstoffchemie: Ein Leitfaden.*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1982**, 137.
- [118] E. D. Glowacki, G. Voss, K. Demirak, M. Havlicek, N. Sünger, A. C. Okur, U. Monkowius, J. Gasiorowski, L. Leonat, N. S. Sariciftci, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6063-6065.
- [119] H. Langhals, S. Christian, A. Hofer, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 9883-9891.
- [120] (a) R. Dubey, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 778-788. (b) Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7047-7050. (c) M. J. Ahrens, M. J. Tauber, M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2107-2114.
- [121] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme, Stuttgart, **2005**, 127.
- [122] H. L. Schläfer, O. Kling, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 667-670.
- [123] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 226-248.
- [124] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
- [125] H. Langhals, Betriebsanweisung (arbeitsplatz- und tätigkeitsbezogen) Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- [126] R. O. Hutchins, W.-Y. Su, R. Sivakumar, F. Cistone, Y. P. Stercho, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3412-3422.
- [127] S. J. Manning, W. Bogen, L. A. Kelly, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6007-6013.

[128] H. Langhals, S. Poxleitner, O. Krotz, T. Pust, A. Walter, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4559-4562.

[129] G. Illuminati, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 4951-4952.