

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

Der Fakultät für Chemie und Pharmazie

Der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Synthese von neuen Verbindungen auf Basis
der Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) für
Anwendungen im Flüssigkristall-Bereich und
als Optische Schalter**

Fritz Thomas Wetzel

aus

Freising

2003

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von *Prof. Dr. Heinz Langhals* betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 01.12.2003



Fritz Wetzel

Dissertation eingereicht am 01.12.2003

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Langhals

2. Gutachter: Prof. Dr. P. Knochel

Mündliche Prüfung am 12.01.2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2000 bis Dezember 2003 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. Heinz Langhals, dem ich an dieser Stelle besonderen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen aussprechen möchte.

Ein besonderes Dankeschön an die analytische Abteilung zur Anfertigung der Elementaranalysen, Massen-, NMR- und IR-Spektren, insbesondere Helmut Schulz und Gertraud Käser, Dr. David Stephenson und Claudia Dubler, Reinhard Seidl und Dr. Werner Spahl sowie Helmut Huber. Besonderer Dank gilt Frau Birgit Förstner-Bischof für die Anfertigung der UV- und Fluoreszenzspektren.

Ich danke meinen zahlreichen, sehr engagierten Forschungspraktikanten, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Spezieller Dank hierbei an Oswald Krotz, Maximilian Rauscher, Wolfgang Marquardt, Oliver Labisch, Robert Mieslinger und Karin Altenburg.

Meinen Arbeitskreiskollegen danke ich für das freundliche Arbeitsklima und die anregenden Diskussionen während meiner Promotion. Besonderer Dank gilt hier Robert Reiser, mit dem ich zusammen die Firma LambdaChem gegründet habe.

Der größte Dank gilt meiner Frau Marion, die geduldig die ganze Zeit ertragen hat.

Für Marion und Giulia

Motivation ist, einen Menschen dazu zu bringen, das zu tun, was man will, wann man es will und wie man es will - weil er selbst es so will.

Dwight D. Eisenhower

I.	Allgemeiner Teil.....	1
1	Einleitung	1
1.1	Optische Schalter	2
1.2	Flüssigkristalle.....	4
2	Problemstellung.....	4
II.	Theoretischer Teil.....	5
1	Perylenfarbstoffe als Grundlage neuer technischer Anwendungen.....	5
1.1	Synthese der <i>N,N</i> -(Dialkyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bis-dicarboximide <i>S-n</i>	5
1.2	Synthese der <i>N</i> -(Alkyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximide-9,10-anhydride	7
1.3	Synthese von <i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bis(dicarboximid)	8
1.4	Ein neuer Syntheseweg für den Farbstoff S-13 (2b) über 7-Nitrotridecan.....	9
2	Optische Datenspeicher	12
2.1	Prinzipien der Optischen Datenspeicherung '	12
2.2	Fluoreszenzabschwächung bei Methoxy- und Dimethoxyphenyl Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximiden)	13
3	Synthese von Perylenfarbstoffen mit isomerisierbarer Doppelbindung	17
3.1	Die Azogruppe als Grundlage der optischen Datenspeicherung ³⁹	17
3.2	Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) mit Isomerisierbaren Azogruppen	18
3.2.1	Synthese von <i>N</i> -(Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> (4-phenylazo-phenyl)-3,4:9,10-bis(dicarboximid).....	19
3.2.2	Synthese von <i>N</i> -(Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> (4-(4-aminophenylazo)phenyl)-3,4:9,10-bis(dicarboximid)	21
3.3	Perylenderivate mit einer Azogruppe am Kern.....	24
3.3.1	Darstellung von 1-Amino- <i>N,N'</i> -bis(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid).....	24
3.3.2	Eine neue Diazotierungsmethode über N ₂ O ₄	26
3.3.3	Azokupplung an verschiedene reaktive Aromaten.....	27

Inhaltsverzeichnis

3.4	Nitrierung von <i>N</i> -(2,5-Di- <i>tert</i> -butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäure-dicarboximid	30
3.5	Reduktion zu 9-Amino- <i>N</i> -(2,5-Di- <i>tert</i> -butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäure-dicarboximid	36
3.6	Versuch der Synthese eines optischen Schalters mit photochromen heterocyclischen Fulgiden.....	38
3.6.1	Stobbe-Kondensation mit Acetonderivat 23	39
3.6.2	Stobbe Kondensation mit Acetophenon-Derivat 27.....	42
3.7	Darstellungsversuch von <i>N</i> ² - <i>N</i> ³ -Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid)- <i>N</i> ¹ , <i>N</i> ^{1'} -(1,2-ethenyl)- <i>N</i> ^{2'} -(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid.....	43
4	Flüssigkristalle.....	47
5	Synthese modifizierter Perylenfarbstoffe für den Bereich der Flüssigkristall-Anwendungen	52
5.1	Kopplung von Perylenfarbstoffen mit Mesogenen.....	52
5.1.1	Kopplung an aromatischer Hydroxygruppe	53
5.1.2	Kopplung an aliphatischer Carboxylatgruppe.....	56
5.1.3	Kopplung an aliphatischer Hydroxygruppe.....	58
5.2	Kopplung von Mesogenen mit zwei Chromophoren.....	60
5.2.1	Direkte Kondensation von Mesogenen	60
5.2.2	Kopplung von 40 an aromatischer Hydroxygruppe mit TFFH.....	61
6	Synthese von Perylenderivaten mit reaktiven Doppelbindungen	62
6.1	Synthese von <i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(4-vinylphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminozimtsäure	62
6.2	Synthese von <i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(4-vinylphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminostyrol.....	65
6.3	Synthese von <i>N</i> -(1-hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(6-(2-methylacrylsäure)hexylester)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)	66
6.4	Synthese von <i>N</i> -(1-Butyl-pentyl)- <i>N'</i> -(6-(2-methylacrylsäure)hexylester)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)	67
6.5	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-(hexan-6-ol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)	68
7	Perylenderivate mit Metallglanz	69

Inhaltsverzeichnis

7.1	Darstellung von <i>N,N'</i> -Bis-(2-methyl-2-propyl-1-pentanol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)	69
7.2	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(2-methyl-2-propyl-1-pentanol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)	73
8	Synthese von Perylenfarbstoffen mit mesogener Baugruppe und reaktiver Doppelbindung.....	74
8.1	Darstellung von <i>N</i> -[4-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy und hexyloxy)-phenylcarbonyloxy]phenyl]- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid	74
9	Darstellung von Perylen-Copolymeren.....	75
9.1	Synthese eines Perylen-Styrol/Styrol Copolymers COP1	76
9.2	Synthese und Verdünnungsreihe eines Copolymers aus Styrol und <i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(4-vinylphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)	79
10	Copolymere mit Perylenderivaten und Mesogenen.....	85
10.1	Binäre Copolymere mit Perylenfarbstoffen und Mesogenen	85
10.2	Ternäre Copolymere mit Mesogen, Perylen und Photochrom.....	90
III.	Zusammenfassung.....	93
IV.	Experimenteller Teil	95
1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	95
1.1	Analytische Geräte.....	95
1.2	Allgemeine Arbeitstechniken	96
2	Synthese der eingesetzten Vorstufen.....	97
2.1	Synthese der sekundären Amine ^{29,34,35}	97
2.1.1	Hexylnitril.....	97
2.1.2	Octylnitril	97
2.1.3	Tridecan-7-on	98
2.1.4	Synthese von Heptadecan-9-on.....	99
2.1.5	Di- <i>n</i> -hexylketoxim ^{30,31}	100
2.1.6	Di- <i>n</i> -octylketoxim.....	100
2.1.7	Di- <i>n</i> -nonylketoxim	101
2.1.8	1-Hexylheptylamin ²⁹	101

Inhaltsverzeichnis

2.1.9	1-Octylnonylamin	102
2.2	Synthese der symmetrisch substituierten Perylen-bis-dicarboximide $S-n^{32}$	103
2.2.1	<i>N,N'</i> -Bis-(1-Butyl-pentyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 2a	103
2.2.2	<i>N,N'</i> -Bis-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 2b	104
2.2.3	<i>N,N'</i> -Bis-(1-Octyl-nonyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 2c	105
2.3	Synthese der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-9,10-anhydride	106
2.3.1	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid 3b	106
2.3.2	<i>N</i> -(1-Octyl-nonyl)-perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid 3c	107
2.3.3	Perylen-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäure-kaliumsalz 5	108
2.4	Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid 6	109
2.5	Distickstofftetraoxid (N_2O_4) als Lösung in CH_2Cl_2 ⁶²	110
3	Synthesen der Methoxy- und Dimethoxyphenyl-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)	111
3.1	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -2-methoxyphenyl-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8f	111
3.2	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(4-methoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8d	112
3.3	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(3-methoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8e	114
3.4	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(2,5-dimethoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8a	115
3.5	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(2,4-methoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8c	116
3.6	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(3,4-dimethoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8b	118
3.7	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(3,5-dimethoxyphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8g	119
3.8	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(2,6-dimethoxyphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8h	121
4	Synthese von Perylenfarbstoffen mit isomerisierbarer Doppelbindung	122
4.1	<i>N</i> -[4-(1-Phenylazo-2-phenyl)]- <i>N'</i> -(1-hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 11	122

Inhaltsverzeichnis

4.2	4,4'-Bis-[<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)- <i>N'</i> -yl] azobenzol 13.....	124
4.3	4,4'-Bis-[<i>N</i> -(1-octylnonyl)perylene-3,4 :9,10-bis(dicarboximid)- <i>N'</i> -yl] azobenzol 13a.....	125
4.4	4,4'-Bis-[<i>N</i> -(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)- <i>N'</i> -yl] azobenzol 13b.....	126
4.5	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(4-acrylsäurephenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 43a.....	128
4.6	1-Nitro- <i>N,N'</i> -bis-(1-hexyl-heptyl)perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximid) ⁵⁴ 14	129
4.7	1-Amino- <i>N,N'</i> -bis(1-hexylheptyl)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) ⁵⁴ 15	130
4.8	1-[4-Aza-1- <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl]- <i>N,N'</i> -bis(1-hexyl-heptyl)-perylene- 3,4;9,10-bis(dicarboximid) 17	131
4.9	1-(4-Aminophenyl)- <i>N,N'</i> -bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) 18	132
4.10	9-Nitro- <i>N</i> -(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid 20	133
4.11	9-Amino- <i>N</i> -(2,5-di- <i>tert</i> -Butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid 21	136
4.12	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(propanonyl)-perylene-3,4: 9,10-bis(dicarboximid) 23	137
4.13	2-(1-(2,5-dimethyl-3-furyl)-ethyliden)-bernsteinsäure-diethylester ⁶⁵ 26	138
4.14	<i>N</i> -(4-Acetylphenyl)- <i>N'</i> -(1-butylpentyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbon-säurediimid 27.....	139
4.15	Darstellungsversuch von <i>N</i> -[4-[2-[(3-Ethylloxycarbonyl)-5-(2,5-dimethyl-furyl)-4- carboxy]hexa-2,4-dienyl]phenyl]- <i>N'</i> -(1-butylpentyl)-perylene-3,4:9,10- tetracarbonsäurediimid	140
4.16	<i>N</i> ² - <i>N</i> ³ -Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3 :8,9 ;11,12-hexacarbon-säure- 2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid	140
4.17	<i>N</i> ² - <i>N</i> ³ -Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbon-säure- 2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid) 29.....	141
4.18	<i>N</i> -(2-Bromethenyl)- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbon-säurediimid 28.....	142
5	Synthese von Perylenfarbstoffen mit mesogenen Baueinheiten	143
5.1	<i>N</i> -(4-Hydroxyphenyl)- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbon-säurediimid 31	143
5.2	<i>N</i> -(3-Carboxypropyl)- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbon-säurediimid 34.....	144

Inhaltsverzeichnis

5.3	<i>N</i> -[4-[4-[4-(4-Octyloxy)phenylcarbonyloxy]-phenyl-carbonyloxy]-phenylcarbonyloxy-phenyl]- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 32.....	145
5.4	<i>N</i> -[4-[4-(4-Octyloxy)phenylcarbonyloxy]-phenylcarbonyl-oxy-phenyl]- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 33.....	147
5.5	<i>N</i> -[4-[4-(4-Hexyloxy)phenylcarbonyloxy]phenyl-carbonyloxy-phenyl]- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 34.....	148
5.6	4-(4'-(6-Hydroxy-hexyloxy)-biphenyl)- <i>N</i> -[<i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-4-butyrat und 6-[4-(4'-Hydroxy-biphenyl)-oxyhexyl]- <i>N</i> -[<i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-4-butyrat 35a und 35b.....	150
5.7	<i>N</i> -[6-[4-(4-Hexyloxy)phenylcarbonyloxy]-phenylcarbonyloxy-hexyl]- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 37.....	153
5.8	<i>N'</i> , <i>N'</i> '-[4,4'-(1,6-Dioxyhexyl)diphenyl]-bis-[<i>N</i> ² -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 39a.....	154
5.9	<i>N'</i> , <i>N'</i> '-[4,4'-(1,10-Dioxydecyl)diphenyl]-bis-[<i>N</i> ² -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 39b.....	155
5.10	Bis-[<i>N</i> -[<i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-4-phenyl]-4,4'-(1,10-dioxydecyl)-diphenyldicarboxylat 41.....	156
6	Perylenderivate mit reaktiven Doppelbindungen.....	157
6.1	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(4-vinylphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminozimtsäure 43b.....	157
6.2	Darstellung von <i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(4-vinylphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminostyrol 43b.....	158
7	Perylenderivate mit Metallglanz.....	160
7.1	2,2-Dimethyl-cyanessigsäuremethylester 47a.....	160
7.2	2,2-Diethyl-cyanessigsäuremethylester 47b.....	160
7.3	2,2-Dipropyl-cyanessigsäuremethylester 47c.....	161
7.4	2,2-Dibutyl-cyanessigsäuremethylester 47d.....	162
7.5	2,2-Dipentyl-cyanessigsäuremethylester 47e.....	163
7.6	2-Aminomethyl-2-methyl-propanol 48a.....	164
7.7	2-Aminomethyl-2-ethyl-butanol 48b.....	165
7.8	2-Aminomethyl-2-propyl-pentanol 48c.....	166
7.9	2-Aminomethyl-2-butyl-hexanol 48d.....	166

Inhaltsverzeichnis

7.10	2-Aminomethyl-2-pentyl-heptanol 48e.....	167
7.11	<i>N,N'</i> -Bis-(2,2-Dimethylpropan-1-ol)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) 49a ...	168
7.12	<i>N,N'</i> -Bis-(2-ethyl-2-methylbutan-1-ol)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) 49b.	169
7.13	<i>N,N'</i> -Bis(2-methyl-2-propylpentan-1-ol)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) 49c	170
7.14	<i>N,N'</i> -Bis-(2-methyl-2-butyl-1-hexanol)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) 49d	171
7.15	<i>N,N'</i> -Bis(2-methyl-2-pentyl-1-heptanol)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) 49e	172
8	Synthese von Perylen-bis(dicarboximid)-Farbstoffen mit Mesogenen und reaktiven Doppelbindungen.....	173
8.1	<i>N</i> -[4-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy)phenylcarbonyloxy]phenyl]- <i>N'</i> -(1- hexylheptyl)perylene-3,4;9,10-tetracarbonsäurediimid 51.....	173
8.2	Darstellung von <i>N</i> -[4-[4-(6-Methacryloyloxy-hexyloxy)phenylcarbonyloxy]- phenyl]- <i>N'</i> -(1-hexylheptyl)perylene-3,4;9,10-tetracarbonsäurediimid 52.....	174
8.3	Synthese von <i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(hexan-6-ol)-perylene-3,4;9,10- bis(dicarboximid) 36.....	175
8.4	<i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(2-methylacrylsäurehexylester)-perylene-3,4;9,10- bis(dicarboximid) 44.....	177
8.5	<i>N</i> -(1-Butyl-pentyl)- <i>N'</i> -(2-methylacrylsäurehexylester)-perylene-3,4;9,10- bis(dicarboximid) 46.....	178
8.6	Darstellungsversuch von <i>N,N'</i> -Bis-(methylacrylsäure-2-methyl-2-butyl- hexylester)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid).....	179
8.7	<i>N,N'</i> -Bis-(hexan-1-ol)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) 46b.....	180
9	Copolymerisation von Perylenderivaten.....	182
9.1	Darstellung eines <i>N</i> -(1-Hexyl-heptyl)- <i>N'</i> -(4-styrol)-perylene-3,4;9,10- bis(dicarboximid)/Styrol Copolymers.....	182
9.2	Darstellung des Copolymers für die Verdünnungsreihe.....	183
V.	Literaturverzeichnis.....	186

I. Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Farbstoffe bereichern das Leben der Menschheit seit Jahrtausenden. Bereits im Paläolithikum waren sie Ausdruck großer Kreativität wie an den berühmten Wandmalereien in der Spanischen Altamira Höhle zu erkennen ist. Im Mittelalter waren prachtvoll gefärbte Kleider und Talare Ausdruck eines hohen sozialen Status¹. Beachtlich ist, welcher Aufwand getrieben wurde um geringste Mengen Farbstoff zu erhalten. Hierbei sei vor allem die Gewinnung roter Farbstoffe aus der Purpurschnecke und der Cochenille Laus erwähnt². Erst mit der Entdeckung synthetischer Farbstoffe wie z. B. die Indanthrenfarbstoffe³, verloren diese langsam an Bedeutung als Standeszeichen⁴.

Jedoch haben Farbstoffe eine enorme Entwicklung durchlaufen und werden heute in den unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Beispiele hierfür sind der Einsatz in Autolacken und Druckerfarben^{5,6}, Tonern⁷, Farbstofflasern^{8,9}, Fluoreszenzsolarkollektoren¹⁰, als Fluoreszenzmarker im Biotechnologischen Bereich¹¹, als optische Schalter¹² oder in Flüssigkristallanzeigen¹³.

Auch die Perylenfarbstoffe, die 1913 von M. Kardos entdeckt wurden¹⁴, haben sich von einem ehemals klassischen Anwendungsgebiet als Textilfarbstoffe zu einem Produkt der Hochtechnologie gewandelt. Perylene wurden früher als licht- und lösungsmittelleichte Küpenfarbstoffe eingesetzt¹⁵. Ab 1950 wurden die Perylene als Pigmentfarbstoffe im großtechnischen Maßstab synthetisiert. Für die heutigen neuen Anwendungsgebiete werden jedoch keine schwerlöslichen Pigmente, sondern gut lösliche Verbindungen benötigt, die sich für verschiedene Applikationen modifizieren lassen. Die Löslichkeit in organischen, unpolaren Solventien kann bei einem Perylenmolekül über die Länge und Art der Substituenten gesteuert werden, so wie in folgender Abbildung demonstriert:

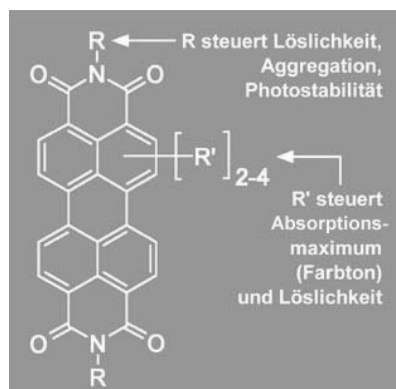


Abbildung 1: Steuerung der Absorption und Löslichkeit der Perylenbis(dicarboximide) (BASF AG) ¹⁶

Perylenfarbstoffe zeigen herausragende Eigenschaften. Hervorzuheben sind die enorme Photostabilität, Temperaturstabilität und Oxidationsstabilität. Viele Derivate zeigen eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi = 100\%$, die auch in Gegenwart von Luftsauerstoff keinem Quenching unterliegt¹⁷. Durch Substitutionen am Perylenkern mit elektronenziehenden bzw. elektronenliefernden Substituenten kann die Absorption und Emission über den kompletten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums variiert werden. Selbst der Nahinfrarot Bereich konnte kürzlich erschlossen werden¹⁸.

1.1 Optische Schalter

Die moderne Informationstechnologie hat einen stetig wachsenden Bedarf an Speicherplatz. Magnetische Speicher stoßen jedoch langsam an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit. Zudem sind sie anfällig gegen magnetische Felder, also grundsätzlich problematisch in der Langzeitlagerung¹⁹.

Optische Datenspeicherung entwickelt sich in zunehmenden Maß als gute Alternative zu herkömmlichen Speichermedien. Licht hat gegenüber der heute noch aktuellen magnetischen Datenspeicherung den Vorteil, dass Photonen nahezu masselos sind und eine hohe Frequenz besitzen. Daher ist eine Datenspeicherung mit Licht entsprechend flexibel, schnell und nahezu verschleißfrei. Weiterhin ist Licht gut fokussierbar und kann gepulst werden, wodurch theoretisch eine sehr hohe Speicherdichte bis hin zur molekularen Ebene denkbar ist²⁰.

Natürlich muss solch ein System beschreibbar sein und eine hohe Lesegeschwindigkeit zulassen. Die Geschwindigkeit der Schreib- und Löschvorgänge darf dazu im Verhältnis kleiner sein.

Das bekannteste Beispiel für ein optisches Speichermedium ist die Compact Disc (CD). Hierbei werden in einer reflektierenden Oberfläche durch Pressen sog. Pits und Lands erzeugt. Durch die unterschiedlichen Reflexionseigenschaften eines auf die CD geworfenen Laserstrahls kann die logische 0 und 1 ausgelesen werden. Dieses System ist allerdings nicht beschreibbar.

Bei den CD-R werden in eine auf dem Datenträger aufgebrachte Farbstoffschicht bei relativ hohen Temperaturen Löcher gebrannt. Dieses System ist zwar beschreibbar, aber nicht wiederbeschreibbar bzw. löscherbar. Zu diesem Zweck wurde die CD-RW entwickelt, bei der eine Metalllegierung durch Temperatur eine Phasenumwandlung erfährt. Dieser Prozess ist reversibel und mehrmals durchführbar.

Das Problem der Erhöhung der Speicherkapazität hat man damit allerdings noch nicht gelöst, zumal durch den Brennvorgang bei hohen Temperaturen relativ große Areale zerstört werden. Bei dem aktuellsten optischen Speichermedium, der DVD (Digital Versatile Disc) liegt man bei ca. 4 GByte²¹. Unlängst konnte Sony mit der Einführung von „Blu-ray“ eine Speicherkapazität von 27 Gbyte erreichen. Dabei wurde lediglich ein kürzerwelliger Laser mit 405 nm statt des herkömmlichen roten Diodenlasers mit 670 nm verwendet. Dies führt jedoch zu einer weiteren Erhöhung der Störanfälligkeit gegenüber Streulicht, das durch Staub, Kratzer oder Fingerabdrücke verursacht wird.

Eine interessante Alternative wäre die Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen, die man durch Einfluss von Licht oder Temperatur umwandelt. Beispielsweise sind durch die Anregung mit Lichtquanten pericyclische Ringöffnungen möglich, die durch einen zweiten Lichtstrahl durch eine reversible Reaktion in ihren Grundzustand zurückkehren können. Eine andere Möglichkeit bietet die Anregung und Isomerisierung von Doppelbindung, wie z. B. Azogruppen, die in cis- und trans- Stellung ein anderes optisches Verhalten zeigen²².

1.2 Flüssigkristalle

Das Phänomen der Flüssigkristalle wurde bereits 1889 entdeckt, als Friedrich Reinitzer aus einer Pflanze Cholesterylbenzoat isolierte und untersuchte²³. Er entdeckte beim Schmelzen dieser Substanz zwei Schmelzpunkte von 145.5 °C und 179.5 °C, zwischen denen sich die Mesophase als trübe Flüssigkeit ausbildete. Während in einem Kristall die Moleküle einen festen Gitterplatz einnehmen, sind sie dagegen in Lösung frei beweglich. Im flüssigkristallinen Zustand existiert nun ein weiterer Zustand, eine so genannte Mesophase, die zwischen den Grenzen von flüssig und fest liegt. Im Gegensatz zu einer Flüssigkeit behalten die Moleküle hier eine gewisse Ordnungsstruktur, sind jedoch weitaus beweglicher als im kristallinen Zustand. Der eigentliche Begriff des Flüssigkristalls wurde dann von dem Physiker O. Lehmann im Jahr 1889 eingeführt²⁴. Seitdem sind die Flüssigkristalle im Focus vieler Forscher, die eine einheitliche Theorie der Flüssigkristalle auf der molekularen Ebene suchen. Die Hauptanwendung der Flüssigkristalle liegt in den elektro-optischen Anzeigen, jedoch werden sie auch in nicht so offensichtlichen Gebieten eingesetzt. Flüssigkristalle finden in jeder Art von LCDs (= Liquid Crystal Displays), wie Handy, Laptop oder Taschenrechner ihren Einsatz und sind deshalb aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Weniger bekannte Anwendungen von flüssigkristallinen Verbindungen sind beispielsweise die Herstellung von besonders zugfesten Kunstfasern wie Kevlar²⁵, oder die Verwendung in der Medizintechnik²⁶.

2 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist einerseits die gezielte Steuerung der Fluoreszenz durch Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen. Dies soll durch lichtinduzierte *cis* - *trans* Isomerisierungen bzw. pericyclische Ringöffnungen bzw. Ringschließungen erfolgen. Hierzu sollen photochrome Verbindungen mit dem Perylenfarbstoff gekoppelt und die Fluoreszenz-Eigenschaften untersucht werden.

Darüber hinaus beschäftigt sich diese Arbeit mit dem Einsatz von Perylenfarbstoffen in Flüssigkristallanzeigen. Dafür sollen Perylenfarbstoffe mit mesogenen Baugruppen gekoppelt und deren Einsatzmöglichkeit als Flüssigkristall untersucht werden. Zu diesem Zweck müssen auch sog. LCP's (Liquid crystalline polymers) generiert werden, was die Einführung von polymerisierbaren Doppelbindungen in das Perylengerüst erfordert.

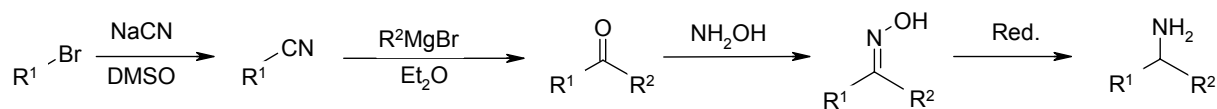
II. Theoretischer Teil

1 Perylenfarbstoffe als Grundlage neuer technischer Anwendungen

Wie bereits Eingangs erwähnt besitzen Perylenfarbstoffe außergewöhnliche Eigenschaften, die sie für viele Bereiche interessant machen. Hervorzuheben sind vor allem die Farbstoffe der von *Langhals* entwickelten *S-n* Reihe¹⁷. Durch die sekundären Alkylreste konnte eine hervorragende Löslichkeit erreicht werden und die enorme Fluoreszenzquantenausbeute des Perylenchromophors wurde deutlich. Um diese Farbstoffe für die unterschiedlichsten Bereiche zugänglich zu machen müssen sie noch funktionalisiert werden. Hierfür sind bereits probate Synthesemethoden entwickelt worden, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

1.1 Synthese der *N,N*-(Dialkyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bis-dicarboximide *S-n*

Grundlage aller Reaktionen in dieser Arbeit sind die symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffe der *S-n* Reihe, sowie die monofunktionellen Perylenanhydride bzw. *NH*-Imide. Die Synthese der Farbstoffe der *S-n* Reihe beginnt mit 1-Bromalkylen die in einer S_N2 -Reaktion in DMSO und Natriumcyanid zu Alkylnitrilen umgesetzt werden¹⁷. Die anschließende Umsetzung mit Alkyl-Magnesiumbromid, das über eine Grignard Reaktion²⁷ frisch hergestellt wird, ergibt nach Aufarbeitung mit wässriger Ammoniumchlorid-Lösung die entsprechenden Ketone²⁸. Die Zwischenstufen der Synthesesequenz werden destillativ im Feinvakuum gereinigt und fallen, mit Ausnahme der Ketone, in hervorragenden Ausbeuten an. Für $R^1 = R^2 = \text{Butyl-}$ kann vom kommerziell erhältlichen 5-Nonanon gestartet werden.

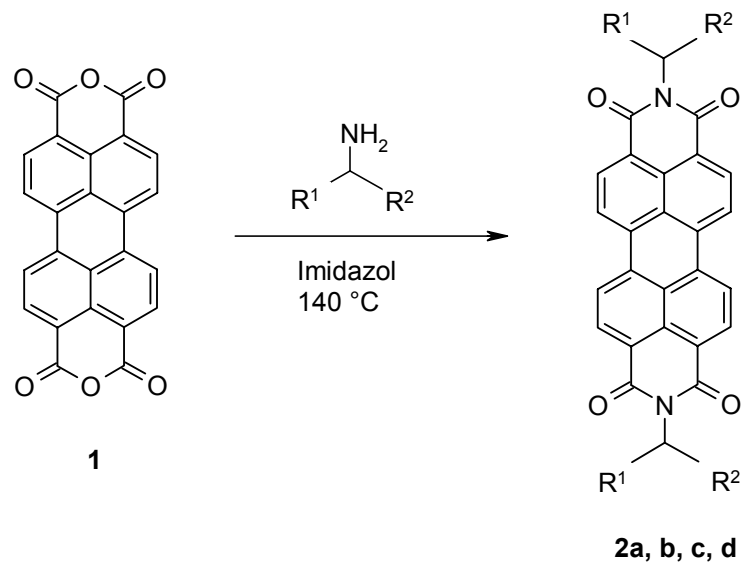


$R^1 = R^2 = \text{Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Nonyl}$

Abbildung 2: Synthese der sekundären Amine

Die Reaktion der Ketone mit Hydroxylaminhydrochlorid in 3-Picolin ergibt nach

anschließender Reduktion mit Natriumaluminiumbis(2-methoxyethoxy)-dihydrid in abs. Toluol ein gelbe Flüssigkeit^{29,30,31}. Nach fraktionierter Destillation im Feinvakuum erhält man farblose, intensiv riechende Flüssigkeiten, bzw. ab $R^1 = R^2 = \text{Octyl}$ sogar farblose bis schwach farbige Feststoffe.



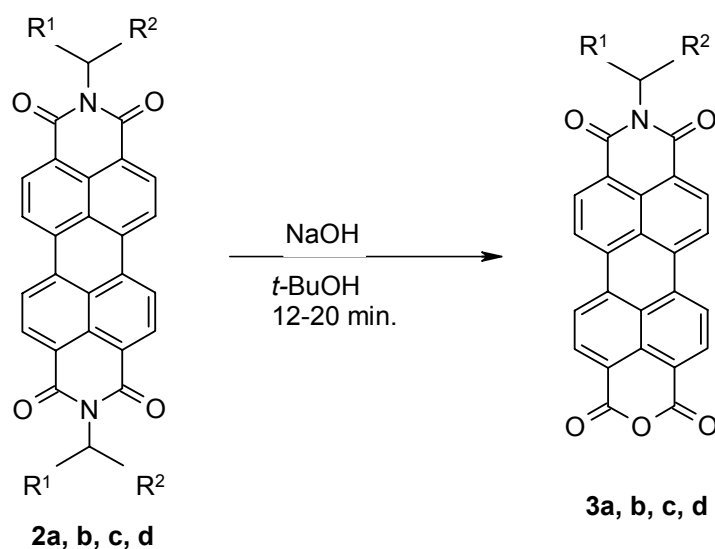
$R^1 = R^2 = \text{Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Nonyl}$

Abbildung 3: Synthese der symmetrisch substituierten Farbstoffe S-n

Für die Synthese der symmetrischen Farbstoffe **2a-d** (S-n) werden die entsprechenden Amine mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisanhydrid **1** in einer Imidazolschmelze kondensiert³². Festes Imidazol wird dazu mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisanhydrid und einem Überschuss des Amins erhitzt und das Rohprodukt aus der Schmelze als roter Festkörper ausgefällt. Nach der Reinigung erhält man **2a-d** als leuchtend rote Nadeln, die sich vortrefflich in Chloroform lösen und eine kräftige Fluoreszenz zeigen.

1.2 Synthese der *N*-(Alkyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximide-9,10-anhydride

In dieser Synthesestufe wird eine partielle Verseifung von **2a-d** durchgeführt. Dazu wird das Perylen-bis(dicarboximid) in einer stark basischen Lösung wenige Minuten erhitzt³³. Das Rohprodukt wird als rot-brauner Niederschlag aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und kann aufgrund des deutlich schlechteren R_f -Wertes chromatographisch leicht von nicht umgesetzten Edukt abgetrennt werden.



R¹ = R² = Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Nonyl

Abbildung 4: Synthese der unsymmetrisch substituierten *N*-(Alkyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximide-9,10-anhydride

Die Verbindungen **3a-d** zeigen ähnliche Eigenschaften wie die symmetrischen Farbstoffe der *S-n* Reihe. Die Absorptionsmaxima im UV-Spektrum sind ca. 1 nm bathochrom verschoben. Im ¹H-NMR Spektrum erkennt man das unsymmetrische Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen bei 8.65 ppm. Durch die Anhydridfunktion können diese Farbstoffe nun mit Aminen zu neuen Verbindungen umgesetzt werden.

1.3 Synthese von *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bis(dicarboximid)³⁴

Als zweite Vorstufe wird ein Perylen-bis(dicarboximid) hergestellt, das neben dem sekundären Alkyl-Rest ein NH-acides Zentrum enthält. Die Synthese nach *Tröster*³⁵ gestaltet sich völlig anders als die bisher beschriebenen Synthesen, da eine direkte Umsetzung von Perylen-bisanhydrid **1** und Ammoniak zu einem unlöslichen, roten Produkt führt, das nicht weiter umgesetzt werden kann. Es wird daher Perylen-bisanhydrid zu Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure verseift und durch die Zugabe von Eisessig zum Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäure-kaliumsalz umgesetzt. Erst jetzt gelingt die Kondensation der noch freien Carbonsäure und der Carboxylatgruppe mit NH₃ zu Perylen-3,4-monoanhydrid-9,10-dicarboximid.

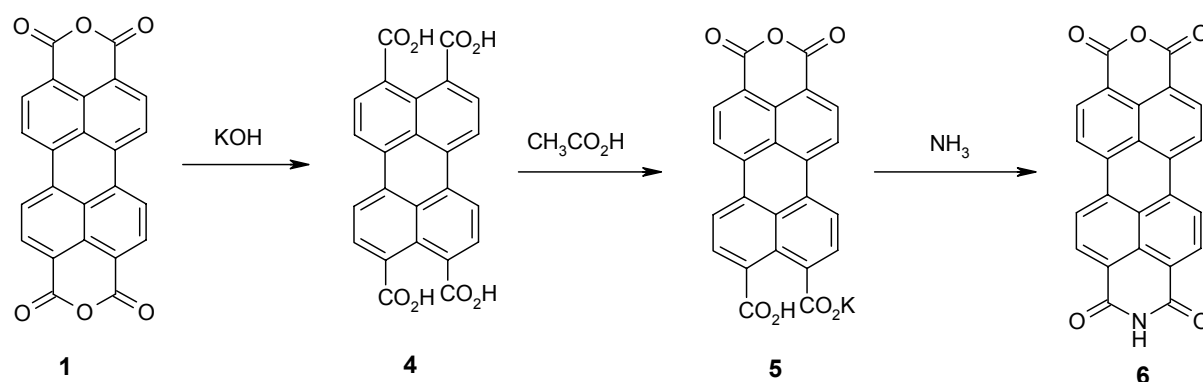


Abbildung 5: Synthese von *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bis(dicarboximid)

In dieses Zwischenprodukt können nun die entsprechenden Amine, hier 1-Hexylheptylamin, in einer Imidazolschmelze einkondensiert werden. Diese Reaktion verläuft identisch zu der Synthese von **2** und ergibt **7** als rotes Pulver.

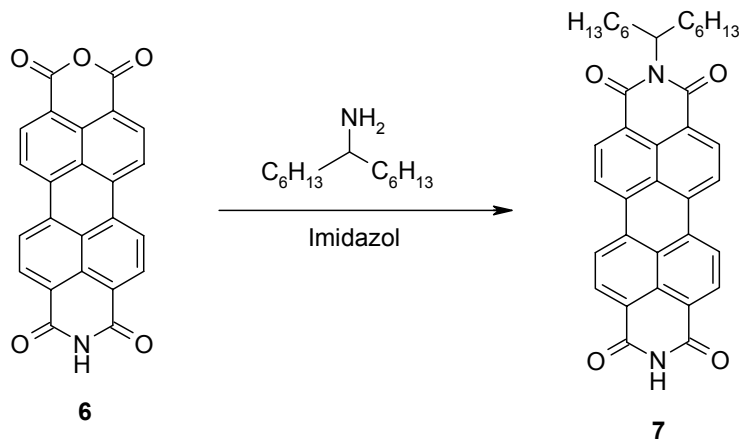


Abbildung 6: Synthese eines Perylenfarbstoffes mit NH-acidem Zentrum

Diese Vorstufen sollen nun im weiteren Verlauf zu neuen interessanten Verbindungen umgesetzt werden.

1.4 Ein neuer Syntheseweg für den Farbstoff S-13 (2b) über 7-Nitrotridecan

1-Hexylheptylamin dient als wichtige Vorstufe bei der Synthese von *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid). Die bisherige Syntheseroute ist recht aufwändig und erfolgt wie oben dargestellt in vier Synthesestufen. Da der Farbstoff S-13 in relativ großen Mengen benötigt wird, wäre eine kürzere Synthese interessant. Ein möglicher Zugang könnte durch zweimalige nucleophile Substitution von *n*-Bromhexan an Nitromethan erreicht werden. Durch anschließende Reduktion des gebildeten 7-Nitrotridecans ließe sich das benötigte 1-Hexylheptylamin erhalten.

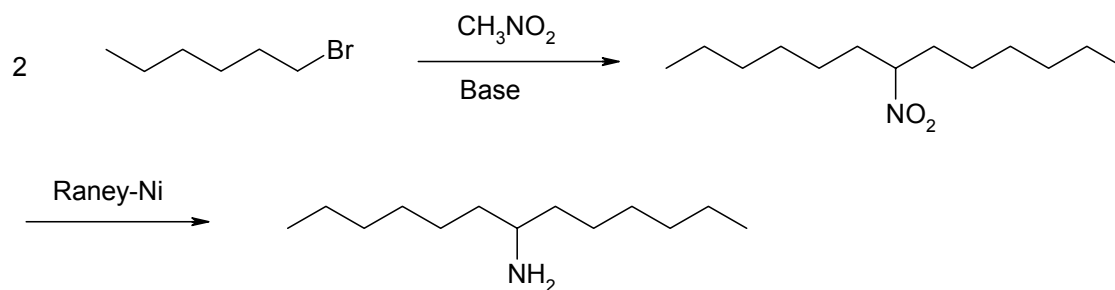


Abbildung 7: Neuer Ansatz zur Synthese der sekundären Amine

Durch zweifache Deprotonierung von Nitromethan mittels Kalium-*tert*-butylat und anschließenden zweimaligen nucleophilen Angriff an *n*-Bromhexan wurde versucht, 7-Nitrotridecan zu synthetisieren. Leider gelang es bislang nicht, auf diesem Weg das gewünschte Produkt zu isolieren. Verschiedene Gründe sind für das Scheitern dieses Syntheseschritts anzuführen. Da es sich um eine S_N2 -Reaktion handelt, besteht eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Verwendet wurden Dimethylsulfoxid (DMSO) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF). Beide sind aprotische, polare Solventien und sollten die S_N2 -Reaktion begünstigen. Bei der Verwendung von DMSO besteht die Gefahr, dass durch die Base nicht Nitromethan sondern eine Methylgruppe des DMSO deprotoniert wird, das anschließend als Nucleophil angreift. Dies konnte aber anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Eine Nebenreaktion, die bei der Verwendung von Nitroverbindungen mit Basen auftreten kann, ist die Nef-Reaktion³⁶. Hierbei entsteht durch Deprotonierung und anschließende Protonierung nicht das Ausgangsprodukt, sondern zunächst die *aci*-Form der Nitroverbindung, welche durch Hydrolyse in das Keton übergeht. Da sich aber im ¹³C-NMR-Spektrum die Existenz eines Ketons nicht bestätigt, ist davon auszugehen, dass diese Nebenreaktion hier nicht stattfindet.

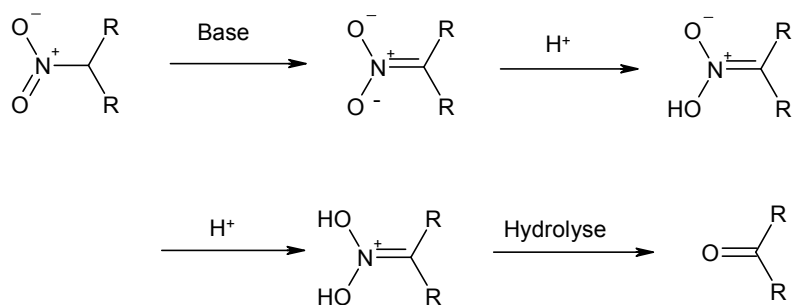


Abbildung 8: Mechanismus der Nef-Reaktion³⁷

Der erste nucleophile Angriff des Nitromethan-Anions an das Elektrophil sollte erwartungsgemäß leicht verlaufen. In der Tat beobachtet man eine heftige Reaktion unter starker Wärmeentwicklung bei der Zugabe von *n*-Bromhexan zu deprotoniertem Nitromethan. Lediglich ein zweifacher nucleophiler Angriff bleibt aus. Wie aus dem Massenspektrum hervorgeht, findet man den Peak des Molekülions bei 145 u, entsprechend dem

einfachsubstituierten 7-Nitroheptan. Darüberhinaus findet sich ein weitaus intensiveres Signal bei 143 u. Dies entspricht der Molekülmasse von 7-Nitrohepten. Dies bedeutet, dass durch erneute Deprotonierung des α -C-Atoms am Nitromethan und anschließende Hydridabspaltung eine Doppelbindung ausgebildet wurde.

2 Optische Datenspeicher³⁸

2.1 Prinzipien der Optischen Datenspeicherung^{39,40}

Optische Fluoreszenz-Datenspeicher sind wie bereits in der Einleitung besprochen als Langzeit-Massenspeicher von besonderem Interesse. Dabei soll ein definierter, stabiler chemischer Stoff durch optische Anregung in einen zweiten ebenfalls stabilen Stoff überführt werden, der sich zudem eindeutig in seinen Eigenschaften vom Ausgangsstoff unterscheiden sollte. An solche Verbindungen werden aber von der Industrie etliche Anforderungen gestellt, wie z. B. eine hohe Speicherdichte, große Langzeitstabilität, große Anzahl an Lesezyklen, Lösbarkeit, hohe Lesegeschwindigkeit, einfache Optik, geringe Störanfälligkeit und eine gute Zugänglichkeit der Speichermaterialien.

Geeignete optische Speichereigenschaften zeigen sich bereits bei einfacheren Farbstoffmolekülen, die zwei verschiedene Modifikationen, oder zwei andere unterscheidbare Formen, besitzen. Ein Beispiel für solche Verbindungen sind Azo-Farbstoffe, die durch die *cis/trans*-Isomerie als optischer Schalter verwendet werden können. Als wichtigste Voraussetzung müssen beide Modifikationen unterschiedliche optische Eigenschaften, wie z.B. eine unterschiedliche Fluoreszenz, aufweisen. Fluoreszenzmoleküle werden bei der optischen Anregung selbst zu einer Strahlungsquelle und können daher relativ einfach auf einem Detektor abgebildet werden. Die Fluoreszenz bietet weiterhin den Vorteil, dass durch den Stokes-Shift die Fluoreszenzstrahlung eine andere Wellenlänge als die Anregungsstrahlung besitzt und daher die anregende Strahlung effizient vom Detektor ferngehalten werden kann. Durch diese Technik wird das System zusätzlich stabilisiert und entstehendes Streulicht ausgeblendet. In der heutigen Entwicklung werden folglich Fluoreszenzfarbstoffe erforscht, die durch eine gezielte lichtinduzierte Reaktion ihre Struktur und damit auch ihre Eigenschaften verändern, sodass dadurch eine eindeutige Detektion möglich wird.

Für optische Fluoreszenz-Speicher gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten. Entweder zeigt die Ausgangsverbindung Fluoreszenz, die veränderte Verbindung dagegen nicht. Entsprechend kann auch die gebildete Verbindung Fluoreszenz zeigen, während die Ausgangsverbindung nicht fluoresziert. Als drittes ist es auch möglich, dass das Produkt in einem anderen Spektralbereich fluoresziert als das Edukt und deshalb zwischen beiden unterschieden werden kann.

Bereits 1989 zeigte *Langhals* das Prinzip der löschraren optischen Fluoreszenz Datenspeicher anhand eines substituierten Diketo-pyrrolo-pyrrol Farbstoffes (DPP)^{41,42}

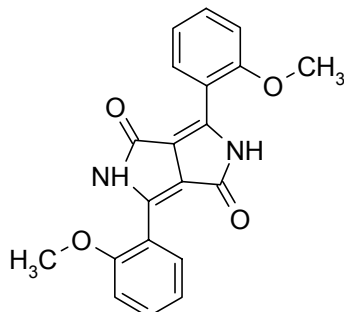


Abbildung 9: Ein DPP Farbstoff für optische Speicher

Der Farbstoff kann in zwei unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren. Dabei ist die Ausgangsstruktur nicht fluoreszierend. Durch Erhitzen auf 195 °C wandelt sie sich in eine stabile fluoreszierende Form um. Durch Erhitzen in einer geeigneten Matrix auf über 230 °C kann die Ausgangsstruktur zurückerhalten werden.

2.2 Fluoreszenzabschwächung bei Methoxy- und Dimethoxyphenyl Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximiden)

Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) weisen an den Imidstickstoffatomen in den beiden obersten besetzten Orbitalen (HOMO, HOMO+1) und den beiden untersten unbesetzten Orbitalen (LUMO, LUMO-1) Knoten auf⁴³. Der Chromophor ist auf diese Weise effektiv vom Substituenten entkoppelt. Durch geeignete Wahl von Substituenten kann jedoch eine Fluoreszenzabschwächung beobachtet werden.

Liegen die Molekülorbitale des Substituenten oberhalb des elektronischen Grundzustandes S_0 des Perylenmoleküls, so kann während der Anregung eines Perylenmoleküls ein Elektron des Substituenten in das leere S_0 -Orbital des Perylen-Anteils übertragen werden. Dadurch kann das angeregte Elektron des Perylens nicht in sein ursprüngliches Orbital zurückkehren und die Fluoreszenz ist blockiert bzw. vermindert. Verschiedene Substituenten üben diese Wirkung mit unterschiedlich starker Effizienz auf das Perylengrundgerüst aus. Beispielweise blockieren Amino- oder Nitrogruppen die Fluoreszenz vollständig^{44,45}, während NO-Substituenten eine geringe Fluoreszenz erlauben.

Interessanter gestaltet sich die Fluoreszenzlöschung mit *N*-Methoxyphenyl substituierten Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximiden). Dazu wurde eine Reihe unsymmetrisch substituierter Derivate synthetisiert, wie in Abb. 10 dargestellt.

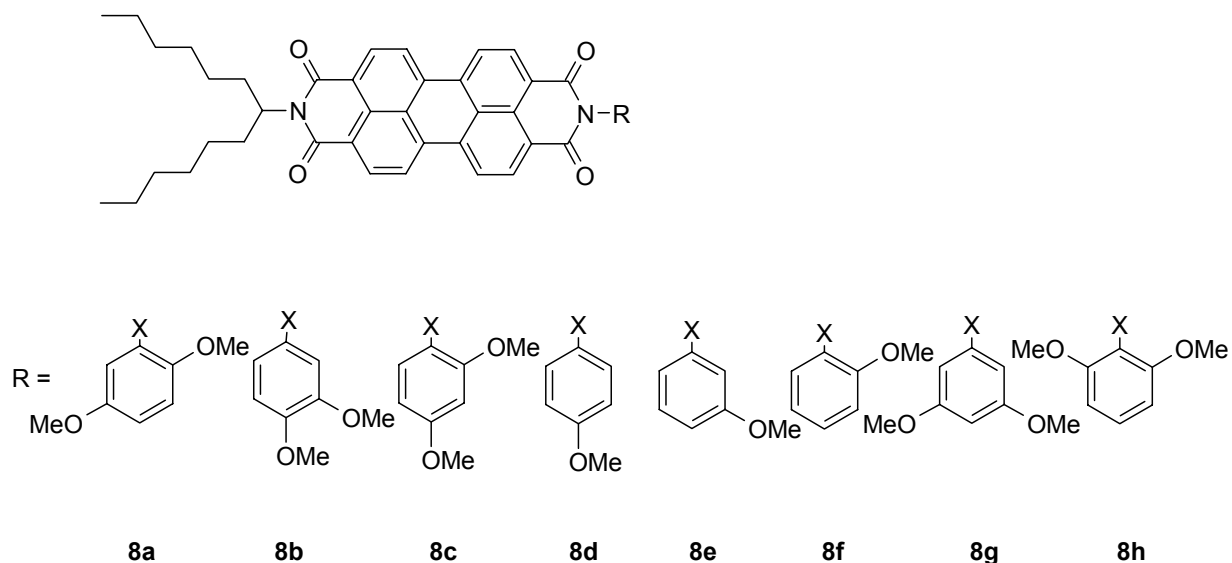


Abbildung 10: Methoxy- und Dimethoxyphenyl substituierte Perylen-bis(dicarboximide)

Die Synthese gelingt leicht durch Kondensation der entsprechenden kommerziell erhältlichen Anilinderivate mit dem gut zugänglichen *N*-(Hexyl-heptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-dicarboximid **3b**.

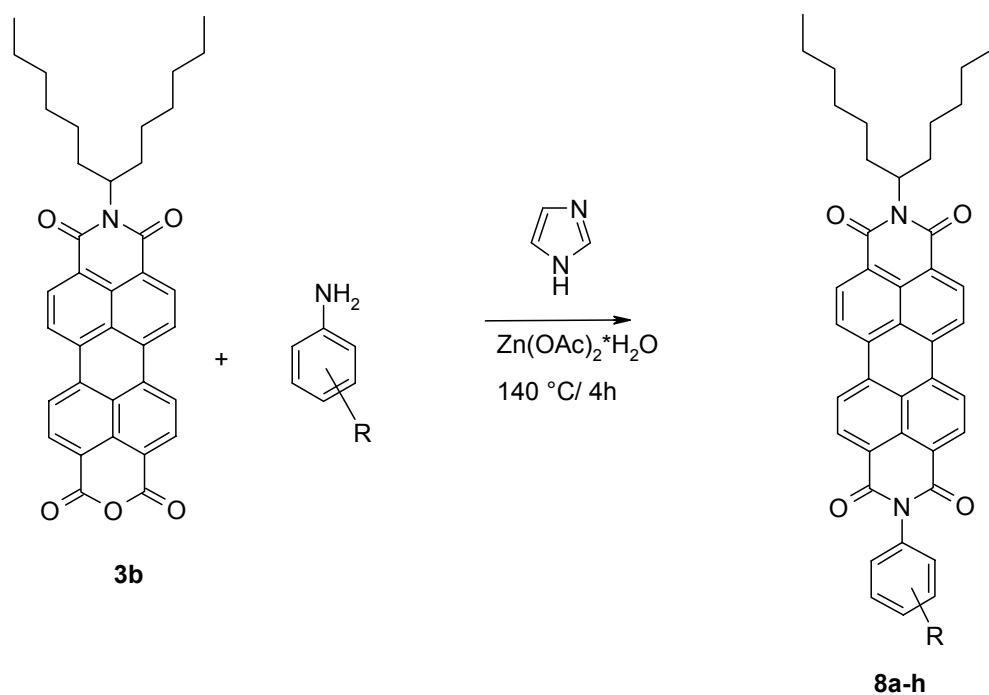


Abbildung 11: Synthese von **8a-h**

Nach chromatographischer Reinigung konnten die Verbindungen **8a-h** analysenrein erhalten werden.

Die Methoxygruppe als schwacher Donor sollte die Fluoreszenz eigentlich nicht löschen. Jedoch kann man bei den Monomethoxyphenyl Derivaten **8d-f** eine Abschwächung der Fluoreszenz in Richtung *ortho*, *meta*, *para* beobachten. Dies kann durch eine Zunahme des induktiven Effektes in dieser Richtung erklärt werden. Bei den Dimethoxyphenyl Derivaten **8a-c** zeigt sich erwartungsgemäß eine geringe bis keine Fluoreszenz. Interessanter verhalten sich die Verbindungen **8g** und **8h**, die wider erwarten eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi = 100\%$ besitzen. Dies bedeutet, dass das Substitutionsmuster einen massiven Einfluss auf die energetische Lage der Molekülorbitale besitzt. Zum Vergleich wurden noch das bekannte Phenyl⁴⁶, mit 100 %, sowie das 3,4,5-Trimethoxyphenylderivat⁴⁷ mit 0 % Fluoreszenzquantenausbeute herangezogen.

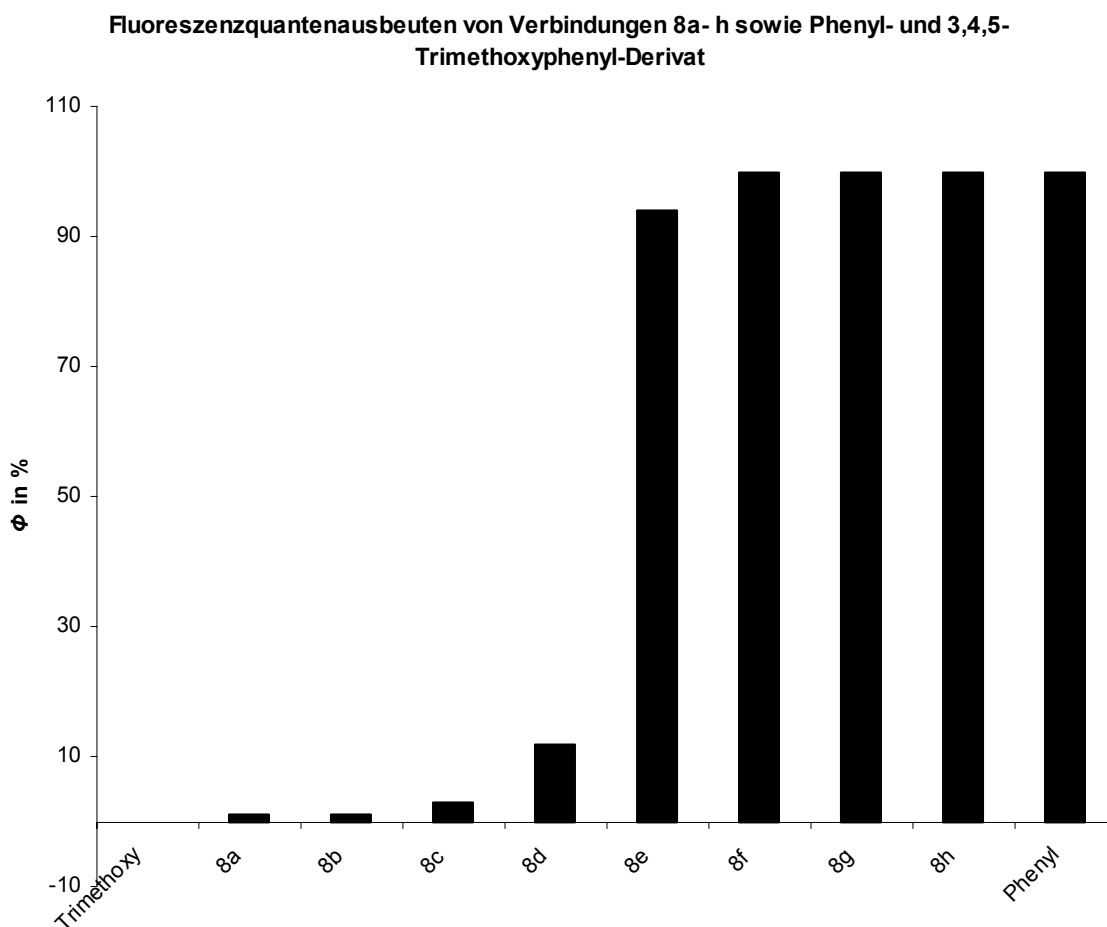


Abbildung 12: Fluoreszenzquantenausbeuten von **8a-h**

II. Theoretischer Teil

Die Energien der HOMO wurden nach Mopac AM1, PM3 und MINDO/3 berechnet. AM1 liefert sehr schnell hervorragende Geometriewerte, wohingegen mit PM3 bessere Energiewerte erhalten werden. MINDO/3 ist hier die älteste verwendete Methode, mit jedoch überraschend guten Ergebnissen.

Verbindung	Energie HOMO Substituent AM1 --[eV]	Energie HOMO Chromophor AM1 – [eV]	Quantenausbeute Φ [%]
Trimethoxy-	8.640	8.918	0
8a	9.065	8.819	1
8b	8.945	8.899	1
8c	8.932	8.765	3
8d	8.837	8.864	12
8e	9.147	8.894	93
8f	9.002	8.848	100
8g	8.964	8.922	100
8h	9.133	8.751	100
Phenyl-	9.298	8.845	100

Tabelle 1a: Berechnete Energien der Verbindungen **8a-h** nach AM1

Verbindung	Energie HOMO Substituent PM3 --[eV]	Energie HOMO Chromophor PM3 – [eV]	Quantenausbeute Φ [%]
Trimethoxy-	8.754	8.899	0
8a	9.086	8.795	1
8b	9.046	8.879	1
8c	9.076	8.763	3
8d	8.922	8.852	12
8e	9.228	8.879	93
8f	9.102	8.812	100
8g	9.061	8.905	100
8h	9.177	8.784	100
Phenyl-	9.324	8.832	100

Tabelle 2b: Berechnete Energien der Verbindungen **8a-h** nach PM3

Verbindung	Energie HOMO Substituent MINDO/3 –[eV]	Energie HOMO Chromophor MINDO/3 –[eV]	Quantenausbeute Φ [%]
Trimethoxy-	8.119	8.231	0
8a	7.943	8.173	1
8b	8.021	8.160	1
8c	8.044	8.145	3
8d	8.127	8.193	12
8e	8.364	8.142	93
8f	8.172	8.134	100
8g	8.304	8.206	100
8h	8.346	8.100	100
Phenyl-	8.602	8.165	100

Tabelle 3c: Berechnete Energien der Verbindungen **8a-h** nach MINDO/3

Die Berechnungen nach AM1 und PM3 ergeben keinen signifikanten Zusammenhang zwischen der Lage des HOMO und der Fluoreszenzquantenausbeute. Auf der Basis von Berechnungen nach MINDO/3 lässt sich jedoch das unerwartete Fluoreszenzverhalten interpretieren. Demnach ist die Lage des HOMO im Molekül entscheidend. Bei den Verbindungen **8a-d** und dem Trimethoxyderivat liegt das HOMO des Substituenten über dem HOMO des Chromophors. Bei den Verbindungen **8e-h** und dem Phenylderivat liegt das HOMO des Substituenten unter dem des Chromophors. Die Verbindungen fluoreszieren.

3 Synthese von Perylenfarbstoffen mit isomerisierbarer Doppelbindung

3.1 Die Azogruppe als Grundlage der optischen Datenspeicherung^{39,48}

Die Gruppe der Azofarbstoffe umfasst mehr Verbindungen als alle anderen Farbstoffklassen zusammen. Ihr ältester Vertreter, das Anilingelb (*p*-Aminoazobenzol), wurde schon 1861 entdeckt⁴⁹. Alle Azofarbstoffe haben die allgemeine Formel $R^1-N=N-R^2$. Dabei kann ein Farbstoffmolekül auch mehrere Azogruppen enthalten⁵⁰.

Die einfachsten Azofarbstoffe sind die Derivate des Azobenzols. Sie können in zwei stereoisomeren Formen vorliegen (Abb. 13). Normalerweise liegt die stabile *trans*-Form vor. Das *trans*-Azobenzol ist ein planares Molekül mit geringem Dipolmoment. Das *cis*-Azobenzol ist aufgrund der Wechselwirkung der beiden Aromaten verdrillt. Die Phenylringe sind um 53° gegeneinander verdreht⁵¹.

Die Änderung der Molekülgestalt kann durch Licht induziert werden und sowohl von *trans* nach *cis* als auch von *cis* nach *trans* erfolgen. Aufgrund der Lage der beiden Phenylringe auf der gleichen Seite der N=N Doppelbindung in der *cis*-Konfiguration und den damit verbundenen energetischen Bedingungen ist die lang gestreckte *trans*-Konfiguration thermodynamisch stabiler. Dies erlaubt neben der optisch induzierten Isomerisierung die Möglichkeit einer thermischen Rückisomerisierung in der Richtung *cis* \rightarrow *trans*⁵¹.

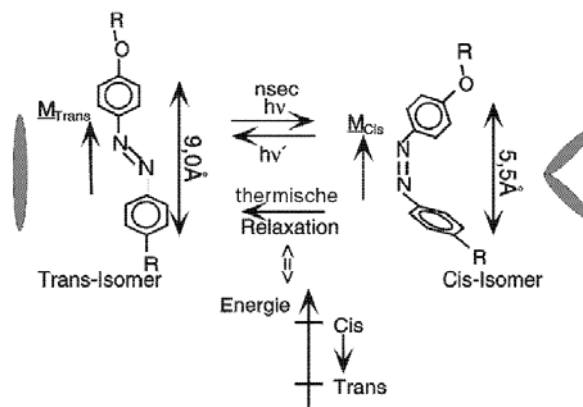


Abbildung 13: Trans \leftrightarrow Cis Isomerisierung von Azobenzol

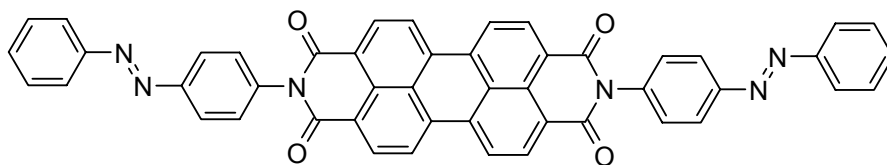
Dadurch werden auch die verschiedenen Absorptionseigenschaften der beiden Isomeren begründet, die eine photochemische Umwandlung erst ermöglichen. Bei Bestrahlung mit Licht, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbanden liegt, entsteht ein photostationäres Gleichgewicht.

Bei der optischen Datenspeicherung könnten Informationen durch eine photochemische Veränderung des Isomerisierungszustands geschrieben werden. Ein Auslesen der geschriebenen Informationen ist jedoch nur im Absorptionsbereich des Farbstoffs möglich, wodurch die geschriebene Information beeinflusst werden kann. Die Speicherdauer ist außerdem durch die thermische Rückisomerisierung zum thermodynamisch stabilen Trans-Isomer begrenzt.

Die Forschung konzentriert sich deshalb auf Systeme, bei denen durch die *cis-trans*-Isomerisierung eine Veränderung in anderen Bereichen des Moleküls ausgelöst wird¹⁹.

3.2 Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) mit isomerisierbaren Azogruppen

Dieses Prinzip soll nun auf Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) übertragen werden. Bereits 1965 stellte *Braun* und *Ernst* die mit 4-Aminoazobenzol symmetrisch substituierte Verbindung **10** her⁵².



10

Abbildung 14: Perylenfarbstoff mit Azogruppen

Dabei handelt es sich jedoch um ein schwerlösliches Pigment, das sich einer genaueren Untersuchung durch UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie entzieht. Deshalb wurde ausgehend von **9** das gut lösliche Derivat **11** hergestellt.

3.2.1 Synthese von N-(Hexyl-heptyl)-N'(4-phenylazo-phenyl)-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Die Reaktion gelingt leicht durch Kondensation von 4-Aminoazobenzol mit **9** und liefert in guten Ausbeuten **11**.

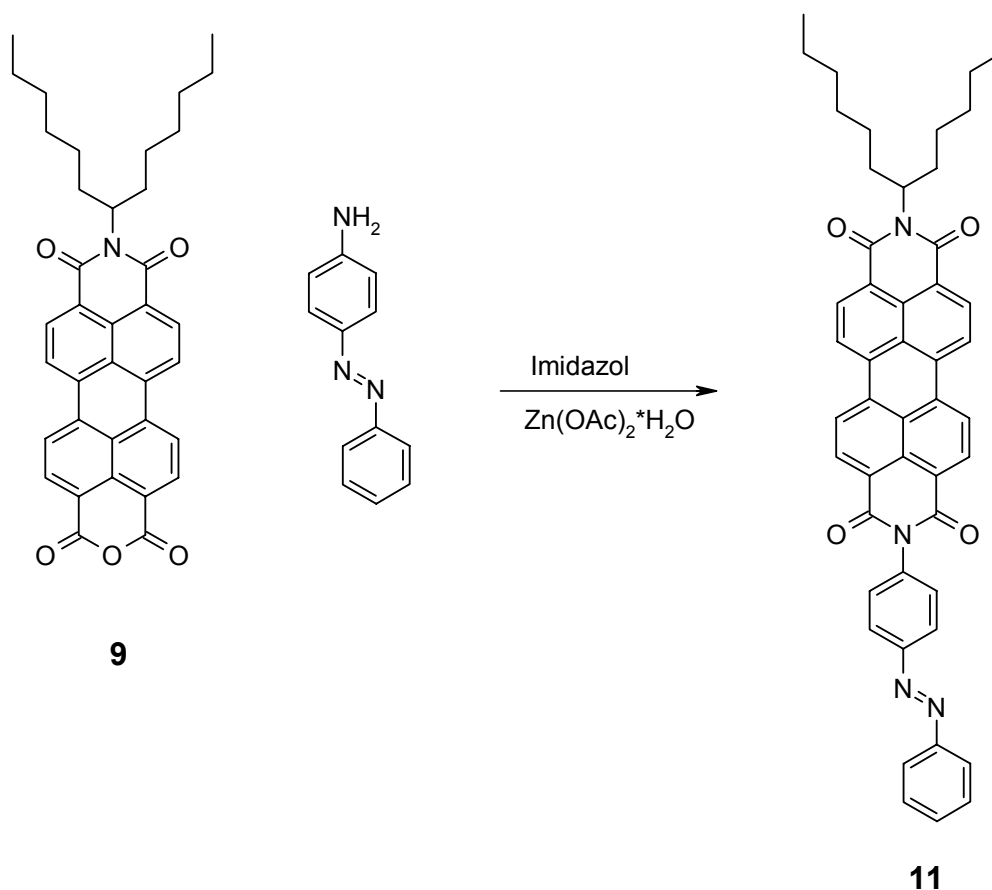


Abbildung 15: Synthese von N-(Hexyl-heptyl)-N'(4-phenylazo-phenyl)-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Verbindung **11** musste im Dunkeln chromatographiert werden, da sich unter TLC Kontrolle unter Lichteinfluss ein stetiges Umschalten zwischen der *cis*- und der *trans*-Konfiguration zeigte. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigten sich die tieffeldverschobenen Signale des parasubstituierten Aromaten bei 7.99 bzw. 8.16 ppm. Der $[\text{M}^+]$ -Peak erscheint bei 753 u mit einer Intensität von 78 %. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **11** beträgt nur 16 %. Ein Wert in diesem Bereich wurde erwartet, da der überwiegende Teil der Lichtquanten zur *cis-trans* Isomerisierung verbraucht wird. Das HOMO der *trans* Verbindung liegt bei -7.235 eV, das der *cis* Verbindung bei -7.390 eV¹⁾. Bei beiden Verbindungen ist sowohl das HOMO, als auch das HOMO-1 auf die Azobenzoleinheit konzentriert. Eine Anregung des Perylenchromophores zur Fluoreszenz muß somit aus dem HOMO-2 ins LUMO erfolgen. Eine Andere Variante zur gezielten Steuerung der Fluoreszenz wäre eine gerichtete Energieübertragung vom Azobenzol zum Perylen, wenn man bei der Absorptionswellenlänge des Azobenzols anregt.

¹⁾ Berechnet nach MOPAC MINDO/3

3.2.2 Synthese von *N*-(Hexyl-heptyl)-*N'*(4-(4-aminophenylazo)phenyl)-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Bei der Reaktion von **9** mit 4,4'-Diaminoazobenzol erhält man ein Gemisch aus **12** und dem Bichromophor **13**. Das Gemisch lässt sich nur schwer chromatographisch trennen. Der Grund hierfür liegt in der extrem schlechten Löslichkeit von **13**. Durch das extrem lange, ausgedehnte π -System des Bichromophors neigt dieser in verstärktem Maße zur Aggregation. Dies lässt sich bei den meisten Verbindungen dieser Art beobachten (rod-like molecules). Zur Reinigung konnte der kleine R_f -Wert der Verbindung in Chloroform ausgenutzt werden. Dazu wurden 100 mg des Produktgemisches in ca. 500 ml Chloroform gelöst, auf die Säule aufgebracht und durch den kleinen R_f -Wert am oberen Ende konzentriert. Erst dann wurde das Laufmittel gewechselt und die beiden Fraktionen, die sich über die komplette Säule verteilen, eluiert.

12 konnte eindeutig durch NMR- und Massenspektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden, wohingegen **13** sich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit einer genauen Analyse entzog. Trotz einer Pulsdauer von 72 h kann die Struktur durch ^1H - und ^{13}C -NMR nicht eindeutig belegt werden. Auch der Molekülionenpeak von 1323.6 konnte weder im EI noch FAB detektiert werden. Dies ist ein allgemeines Problem in dieser Farbstoffklasse, speziell bei Molekülmassen über 1000 u und liegt vor allem an der geringen Polarität der Verbindungen. Auf Grund der Probleme bei der Chromatographie konnte auch kein hochreines Produkt zur Anfertigung einer Elementaranalyse erhalten werden.

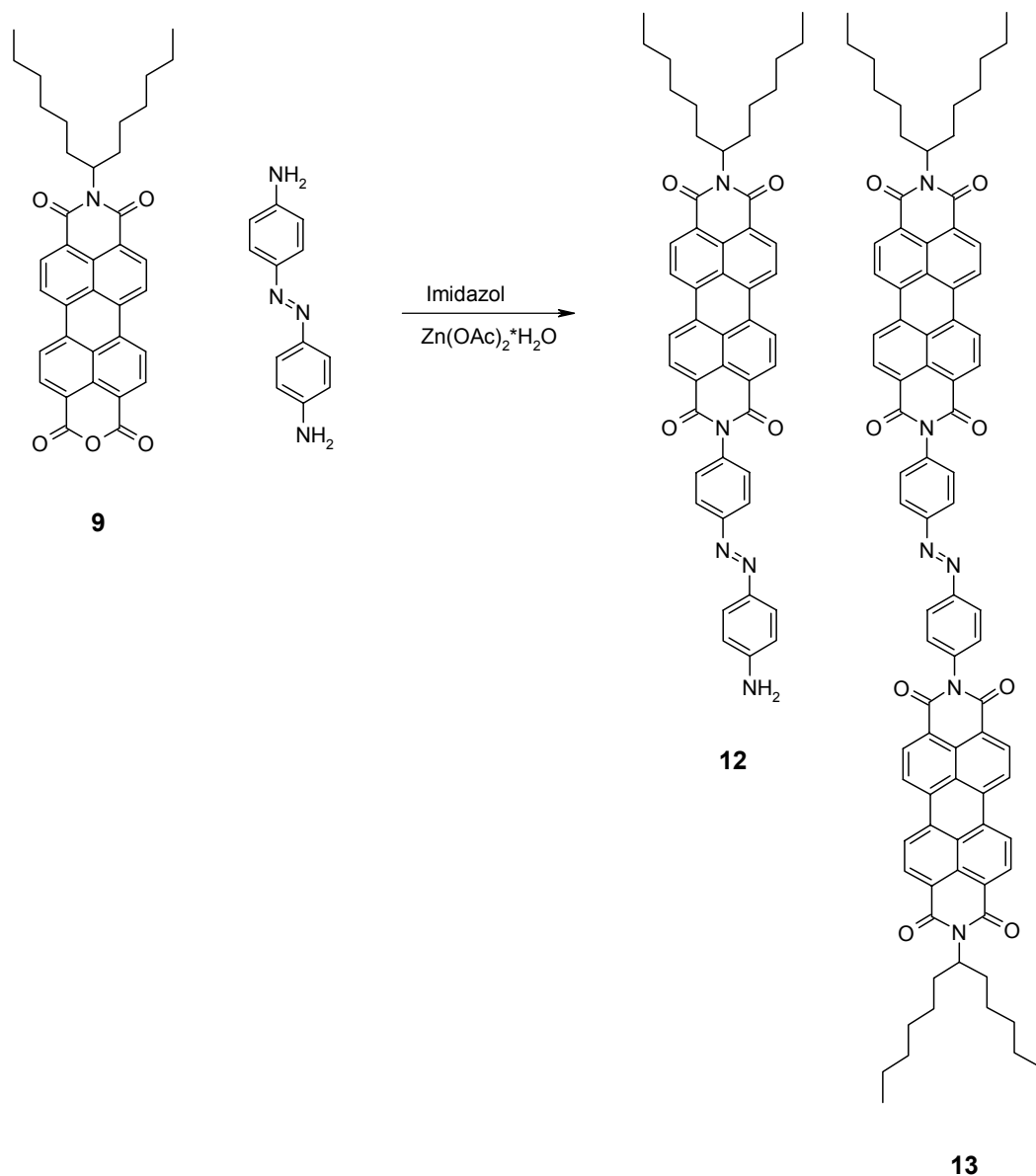


Abbildung 16: Synthese von N-(Hexyl-heptyl)-N'-(4-(4-aminophenylazo)phenyl)-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Man erhält **12** selektiv, wenn man **9** mit einem fünffachen Überschuss von 4,4'-Diaminoazobenzol umsetzt. Damit hat man eine funktionelle Gruppe zur Verfügung um die Verbindung weiter umzusetzen, z. B. zum Acryl- oder Methacrylamid um damit photochrome Polymere herzustellen.

Um dem Problem der Schwerlöslichkeit von **13** zu entgegnen wurde der Hexyl-heptyl Rest gegen einen Octyl-nonyl Rest ausgetauscht um Verbindung **13a** zu erhalten. Dadurch erhöht sich zwar zusätzlich die Molekülmasse und erschwert die Detektion des Massenpeaks, jedoch kann dadurch möglicherweise ein aussagekräftiges NMR-Spektrum erhalten werden.

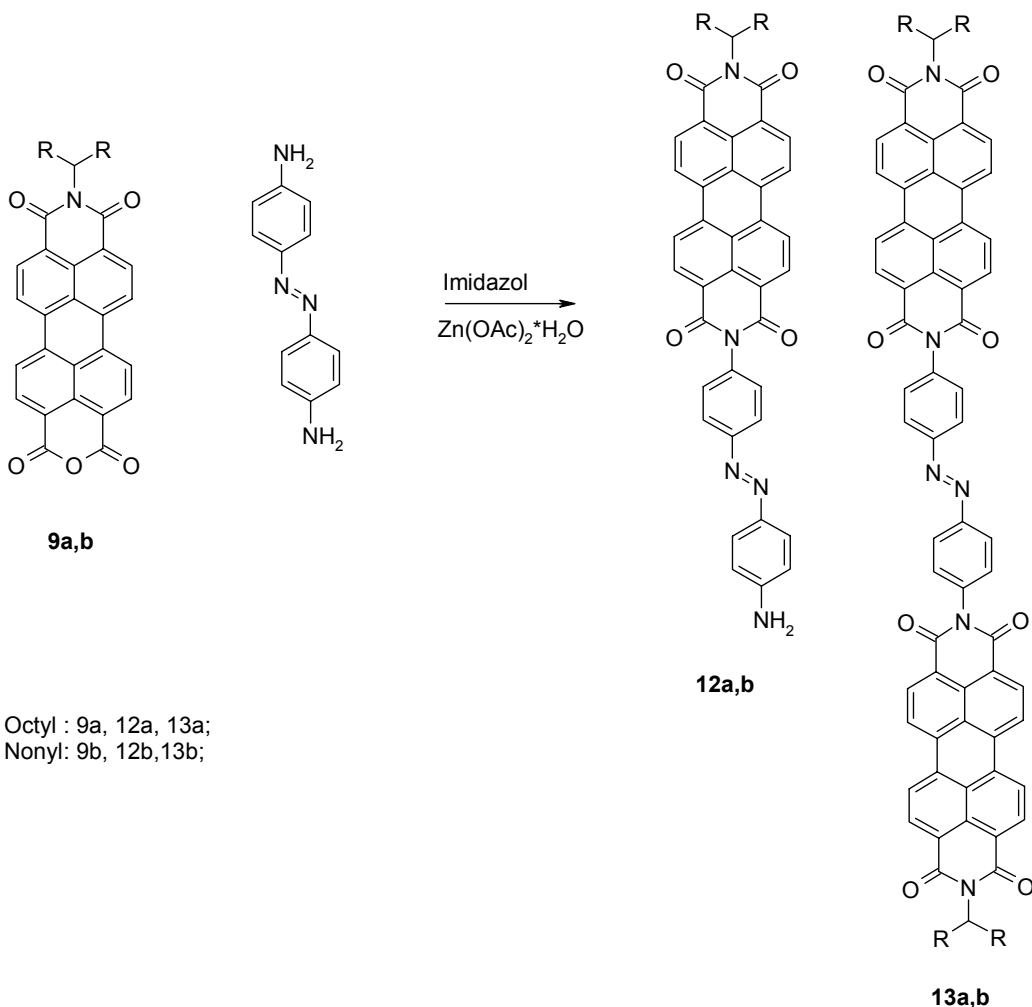


Abbildung 17: Synthese von *N*-(Octylnonyl)-*N'*-(4-(4-aminophenylazo)phenyl)-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **13a** und *N*-(Nonyldecyl)-*N'*-(4-(4-aminophenylazo)phenyl)-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **13b**

Dies führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg. Auch **13a** zeigt eine starke Aggregationstendenz und ist schwerlöslich. Erst beim Einsatz eines Nonyl-decyl Restes konnte eine adäquate Löslichkeit erreicht werden. Dies deckt sich mit einer von *Langhals* durchgeführten Löslichkeitsstudie, bei der durch sukzessive Verängerung der sekundären Alkylkette eine stetige Löslichkeitssteigerung beobachtet werden kann. Beim Nonyldecylrest steigt die Löslichkeit um den Faktor 400, um danach wieder massiv abzufallen¹⁷.

Auch bei der Synthese von **13b** erhält man als Nebenprodukt den Monochromophor mit freier Aminogruppe. Die chromatographische Trennung ist auf Grund der stark unterschiedlichen R_f -Werte und der nun adäquaten Löslichkeit einfacher durchführbar.

Im ¹H NMR Spektrum erkennt man die aromatischen Protonen des Azobenzols als 4 Dubletts bei 6.69, 7.41, 7.78 und 8.11 zu je gleichen Verhältnissen. Dies deutet darauf hin, dass es sich

um ein Gemisch aus dem *cis* und *trans* Isomer handelt. Leider kann der Molekülionenpeak weder im EI noch im FAB MS detektiert werden. Dies ist wiederum auf die hohe Molekülmasse und die geringe Polarität der Verbindung zurückzuführen. Der Molekülionenpeak des Monochromophors **12b** mit einer Masse unter 1000 u konnte hingegen eindeutig nachgewiesen werden.

Die monochromophore Verbindung **12b** zeigt nur eine Fluoreszenzquantenausbeute von 17 %, wohingegen **13b** kräftig mit 66 % fluoresziert. Die geringere Fluoreszenz von **12b** ist auf die freie Aminogruppe zurückzuführen, da diese als starker Donor in der Lage ist als Quencher zu fungieren.

3.3 Perylenderivate mit einer Azogruppe am Kern

3.3.1 Darstellung von 1-Amino-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid)

Die Synthese von **14** stellt eine aus zwei Stufen bestehende Reaktion dar^{53,54,55}. **2b** wird in Dichlormethan mit einer frisch hergestellten N_2O_4 -Lösung als Nitrierungsmittel umgesetzt. Dabei dient Methansulfonsäure als Katalysator.

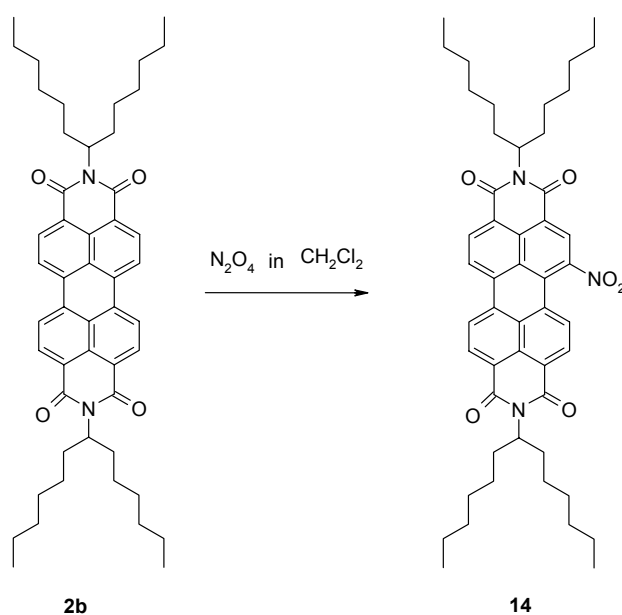


Abbildung 18: Synthese von 1-Nitro-*N,N'*-bis(1-hexyl-heptyl)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) **14**

II. Theoretischer Teil

Diese von *F. Radner*^{56,57,58} entwickelte, sehr milde und selektive Methode zur Nitrierung von polycyclischen Aromaten hat sich für diese Reaktion gegenüber den sonst angewendeten Methoden wie etwa mit Hilfe von Salpetersäure oder gar Nitriersäure bewährt. Hier erfolgt zunächst Mononitrierung. Erst gegen Ende der Reaktion, die dünnschichtchromatographisch überwacht wird, tritt ein zweifach nitriertes Produkt auf. Kurz nach dem ersten Erscheinen des zweifach nitrierten Produkts bricht man die Reaktion durch Wasserzugabe ab. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt, wobei das Produkt als erstes eluiert.

Das erhaltene Produkt wird in THF mittels Eisenpulver und konzentrierter Salzsäure in das Amin überführt⁵⁴. Die Reaktionslösung wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Währenddessen weicht die weinrote Farbe des Nitroderivats **14** der tiefblauen Färbung von **15**. Die Reaktion wird wiederum mit Wasser beendet. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Dichlormethan als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt. Noch vorhandenes Edukt wird als erstes eluiert. Erst danach folgt **15** als letzte Fraktion.

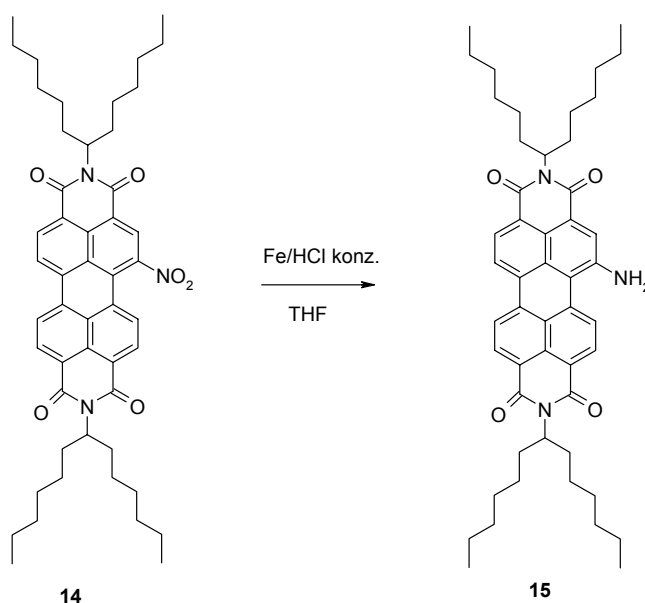


Abbildung 19: Synthese von 1-Amino-*N*-*N'*-bis(1-hexyl-heptyl)-perylen-3,4;9,10-bis(dicarboximid) **15**

Beide Reaktionsschritte laufen mit Ausbeuten um 90 % hervorragend ab. Das hier hergestellte Amin dient im Folgenden als ein Kopplungspartner bei der Synthese der Azofarbstoffe.

3.3.2 Eine neue Diazotierungsmethode über N_2O_4

Bereits 1997 berichteten *G. Kaupp* und *A. Herrmann* über die Diazotierung von Anilinderivaten mit gasförmigen NO_2 ⁵⁹. Da NO_2 mit N_2O_4 im Gleichgewicht steht, stellt sich die Frage, ob mit der zur Nitrierung verwendeten N_2O_4 -Lösung auch diazotiert werden kann.

Hierzu wurde 4-Nitroanilin mit N_2O_4 -Lösung unter Eiskühlung in verschiedenen Lösungsmitteln diazotiert. Nach einer Reaktionsdauer von 15 min. wurde dem Reaktionsgemisch *N,N'*-Dimethylanilin zugesetzt. Nach weiteren 30 min. wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Da es sich um farbige Produkte handelt, kann die Ausbeute leicht durch eine spezielle Computersoftware (Unscan-it) erfolgen. Die TLC Platte wird dabei eingescannt und die Spots in ein Graustufenformat umgewandelt. Anhand der Menge und Intensität der Pixel kann somit die Ausbeute bestimmt werden.

Nr.	Lösungsmittel	Beobachtung bei Zugabe von Dimethylanilin	Ausbeute TLC [%]
1	Dichlormethan	Orange Lösung	45.3
2	Chloroform	Orange Lösung	47.6
3	DMSO	Hellrote Lösung	44.4
4	DMPU	Dunkelrote Lösung	42.9
5	TMH	Hellrote Lösung	40.1
6	DMF	Dunkelrote Lösung	32.1
7	Acetonitril	Dunkelrote Lösung	34.7
8	Formamid	Hellrote Lösung, zwei Phasen	74.5
9	Nitrobenzol	Dunkelrote Lösung	60.4
10	Benzonitril	Rote Lösung	52.4
11	Nitromethan	Orange Lösung	38.5
12	Nitroethan	Orange Lösung	36.9

Tabelle 4: Ausbeuten der Azokupplung mit N_2O_4 in verschiedenen Lösungsmitteln

Diese hier erstmals verwendete Methode stellt eine geeignete Alternative zu herkömmlichen Diazotierungsmethoden dar, speziell in nichtwässrigen Systemen. Aus diesem Grund soll nun das hergestellte, nicht wasserlösliche Perylenderivat **15** diazotiert und mit verschiedenen Kopplungskomponenten umgesetzt werden

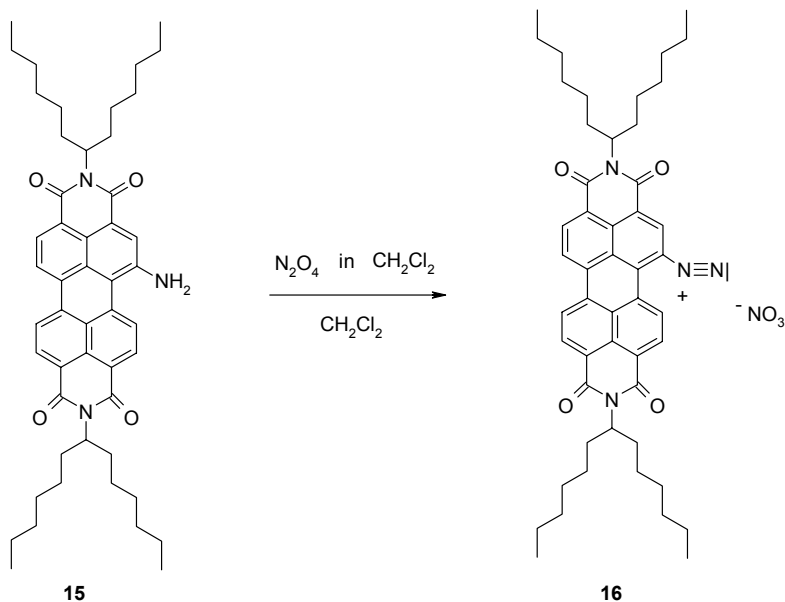


Abbildung 20: Diazotierung von **15** durch eine N_2O_4 -Lösung

Die Diazotierung wird wiederum unter Eiskühlung durchgeführt um eine Abspaltung von Stickstoff zu verhindern. Das Fortschreiten der Reaktion kann mittels TLC überprüft werden. Nach beendeter Umsetzung wird überschüssiges Nitrit ausgetrieben, indem Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. In die Reaktionslösung kann dann ohne weitere Aufarbeitung die Kopplungskomponente für die folgenden Azokupplungen gegeben werden.

3.3.3 Azokupplung an verschiedene reaktive Aromaten

Die Umsetzung von **16** erfolgt wie bereits erwähnt direkt im Anschluss an die Diazotierung. Das Kopplungsreagenz wird zur Lösung gegeben und eine Stunde gerührt. Dabei lässt man den Ansatz langsam auftauen. Bei der Diazotierung mit N_2O_4 -Lösung wird zur Aufarbeitung nur das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

Es wurde versucht einige besonders reaktive Aromaten an das Perylengerüst zu koppeln (Abb. 21). Bei der Reaktion treten meist sehr viele Nebenprodukte auf, die nach Isolationsversuchen wegen mangelnder Reinheit und zu geringer Menge nicht weiter identifiziert werden konnten. Auch die Ausbeuten der erwünschten Produkte waren immer gering und deren Reinigung erwies sich als schwierig, da auch nach mehrmaliger säulenchromatographischer Trennung immer noch Verunreinigungen vorhanden waren. Die entstandenen Nebenprodukte zeigten zu ähnliche R_f -Werte, um sie mit den vorhandenen chromatographischen Methoden vom Produkt trennen zu können. Der spektroskopische Nachweis der Reaktion ist nur im Fall von *N,N*-Dimethylanilin als Kopplungsreagenz erfolgreich. Hier liegt ein sehr stark aktivierter Aromat vor, mit dem ohne weitere Zugabe von Basen durch die Kopplung **17** hergestellt werden kann. Der $[M^+]$ -Peak im Massenspektrum, die N-H-Bande im IR-Spektrum, das Signal eines para-substituierten Aromaten sowie das Signal der Methylgruppen der NMe_2 -Gruppe bei 3.15 ppm sind hier eindeutig zuzuordnen.

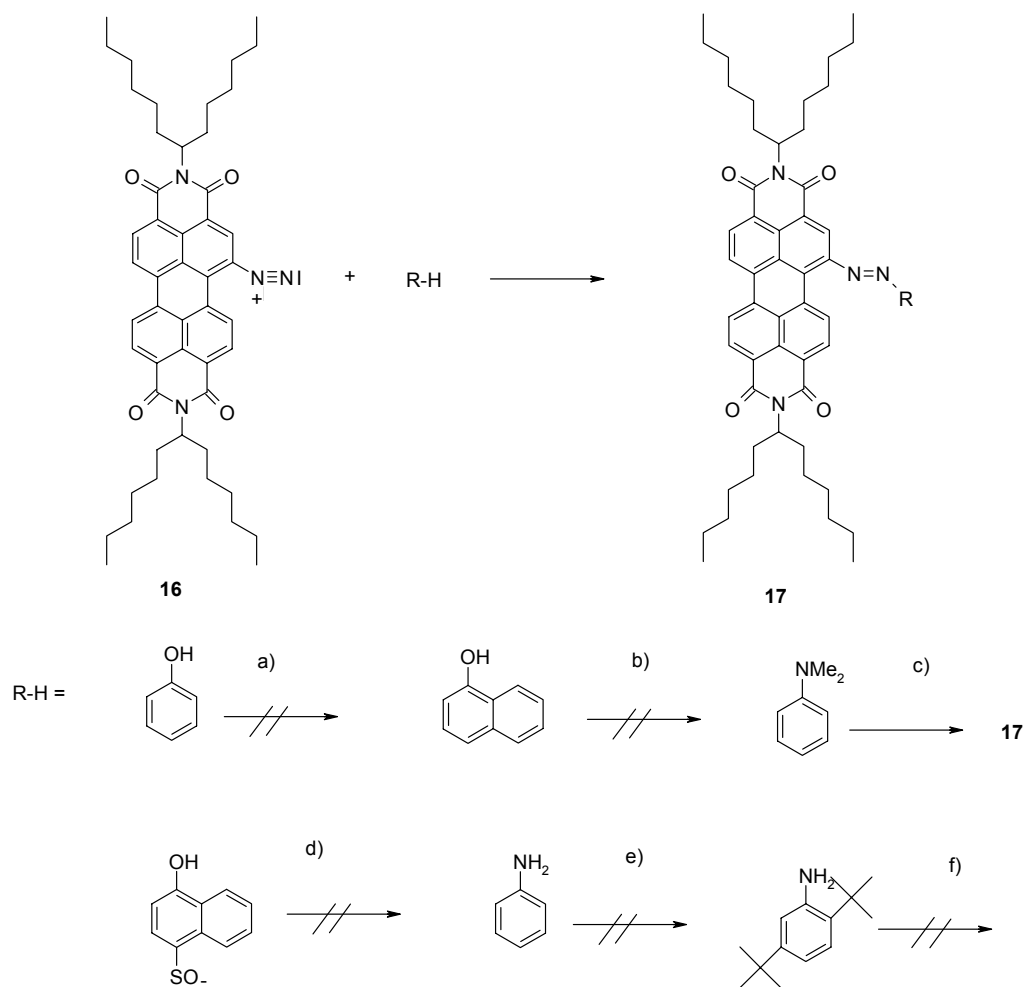


Abbildung 21: Azokupplung an **16** mit reaktiven Aromaten (a) Phenol, b) 1-Naphthol, c) *N,N*-Dimethylanilin, d) Natriumsalz der 1-Naphthol-4-sulfonsäure, e) Anilin, f) 2,5-Di(*tert*-butyl)-anilin

Bei a), b) sowie d), e), und f) konnte keine Reaktion festgestellt werden. Deshalb wurde zur zusätzlichen Aktivierung des Aromaten Base hinzugefügt. Doch auch unter diesen Bedingungen war die Azokupplung nicht erfolgreich. Bei der Kopplung des Anilinderivats f) und der Sulfonsäure d) wurde zwar ein Produkt isoliert, das aber auf Grund zu geringer Menge und mangelnder Reinheit nicht charakterisiert werden konnte.

Bei der Kopplung mit Phenol, 1-Naphthol und Anilin gab es Hinweise auf eine direkte Kopplung des Aromaten an das Perylengerüst. Erklärungen hierfür wären eine direkte Abspaltung des Stickstoffs, was durch die Stabilisierung des entstehenden Kations durch das π -System erklärt werden kann. Auch eine Gomberg-Bachmann-Reaktion ist denkbar^{60,61}. Die dafür nötigen Bedingungen wurden durch den Basenzusatz gegeben. So konnte möglicherweise eine direkte Kopplung eines Aromaten mit dem ausgedehnten π -System des Perylens erfolgen. Die Massenspektren von a) und b) geben durch das Vorhandensein des $[M^+]$ -Peaks des Produkts der Gomberg-Bachmann-Reaktion Hinweise auf ein Vorhandensein eines solchen Produkts.

18 konnte als Produkt der Kopplung mit Anilin spektroskopisch durch den $[M^+]$ -Peak im Massenspektrum bei $m/z = 845$, eine N-H-Bande im IR-Spektrum bei 3435 cm^{-1} und das Signal eines *para*-substituierten Aromaten im $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen werden.

Weitere Peaks im Massenspektrum bei $m/z = 921$ und 997 mit immer geringeren Intensitäten deuten darauf hin, das noch vorhandenes Nitrit, das durch den Stickstoffstrom nicht vollständig ausgetrieben wurde, auch die Aminogruppe des gekoppelten Anilins diazotiert und so weitere Phenylringe angekoppelt werden. Dies stellt eine beginnende Polymerisation dar.

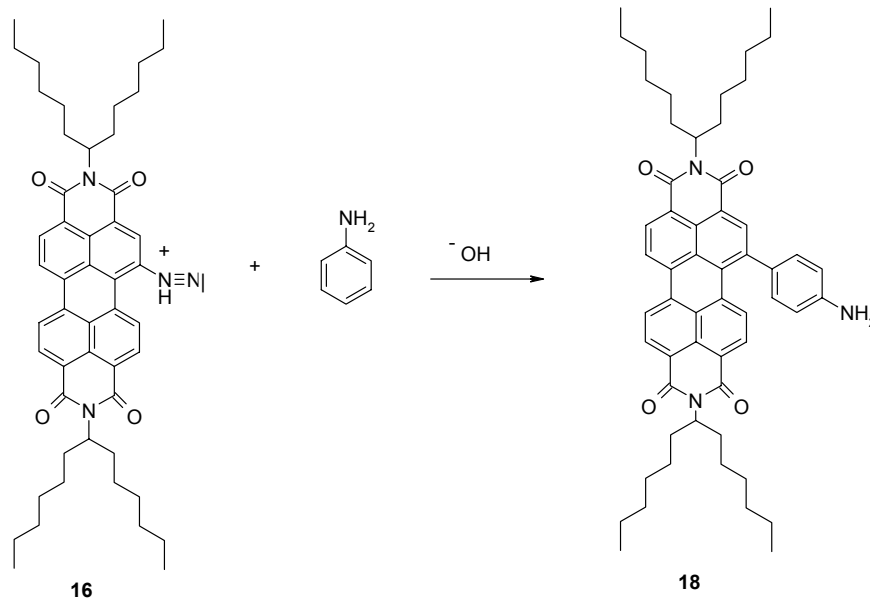


Abbildung 22: Direkte Kopplung von Anilin

Allgemein zeigt sich jedoch, dass die Diazotierungsmethode mit N_2O_4 -Lösung zumindest in wenigen Fällen das gewünschte Produkt liefern kann. Die Ausbeuten sind jedoch sehr gering und die Reinigung der Produkte erweist sich als außerordentlich komplex.

3.4 Nitrierung von *N*-(2,5-Di-*tert*-butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäure-dicarboximid

Durch Nitrierung des Perylenmonoimids **19** mit N_2O_4 -Lösung in Dichlormethan⁶² erhält man selektiv **20**. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Nitrierung von polycyclischen Aromaten im Gegensatz zu rauchender Salpetersäure oder Nitriersäure sehr mild und selektiv mit N_2O_4 gelingt⁶³.

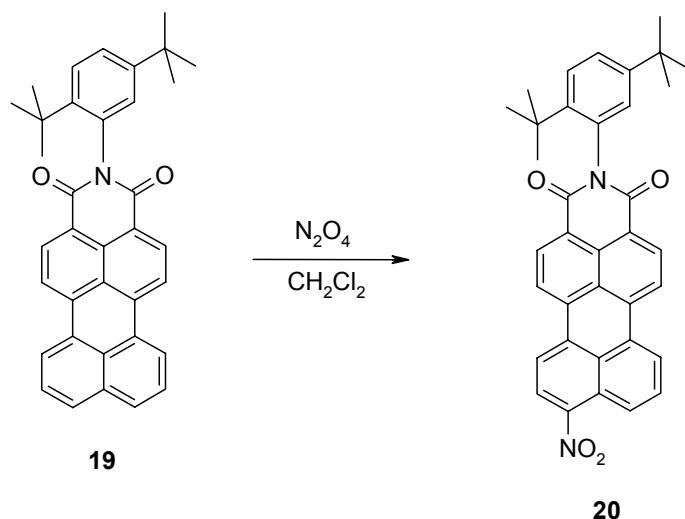


Abbildung 23: Nitrierung von Perylen-R10-Monoimid **19**

Nach Zugabe von N_2O_4 -Lösung in Methylenchlorid wird das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss intensiv gerührt. Die Durchführung der Reaktion bei Dunkelheit vermeidet eine radikalische Reaktion und gewährleistet eine selektive, elektrophile Substitution durch das Nitrilium an der 9-Position des Aromatischen Perylensystems⁵⁵. Der Reaktionsfortschritt wurde während dieser Zeit mehrfach mittels TLC überprüft. Selbstverständlich kann selektiv eine einfache Nitrierung an zwei möglichen Stellen des Moleküls stattfinden, jedoch fallen diese Stellen auf Grund der vorhandenen Symmetrieelemente (Spiegelebene, Drehachsen) zusammen und führen deshalb zum selben Produkt. Aufgrund der nur schwierig bestimmbaren Konzentration der Distickstofftetraoxid-Lösung, die etwa $0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ betrug, wurde bis zur eintretenden zweifachen Nitrierung (überprüft mit TLC-Kontrolle) im Abstand von mehreren Stunden wiederholt N_2O_4 -Lösung in das Reaktionsgemisch gegeben.

Außergewöhnlich war das Auftreten einer offensichtlich stabilen Zwischenstufe, die eine andere Farbe und ein deutlich anderes Laufverhalten auf Kieselgel als Edukt und Produkt zeigt und offenbar nur innerhalb eines bestimmten Zeitfensters existiert. Üblicherweise ist es nicht möglich Zwischenstufen bei Nitrierungen zu isolieren und zu analysieren. Diese Synthese wurde daher unter gleichen Bedingungen wiederholt und versucht, das Zwischenprodukt mittels einer großen TLC-Platte (siehe Abb. 24) vom Reaktionsgemisch abzutrennen.



Abbildung 24: Bild der großen TLC-Platte

Das gewünschte Produkt, die einfach nitrierte Verbindung, ist gegenüber dem Edukt durch die stark elektronenziehende Wirkung des Nitro-Substituenten stark bathochrom, also ins langwellige verschoben und zeigt eine dunkelrote Farbe. Das zweifach nitrierte Nebenprodukt, das der stark elektronenziehenden Wirkung von zwei Nitro-Gruppen unterliegt, absorbiert entsprechend weiter im längerwelligen Bereich und ist daher violett gefärbt. Wie oben genannt, zeigen sowohl die Mononitro-, als auch die Dinitroverbindung nahezu keine Fluoreszenz (Mononitroverbindung: Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi = 3\%$), während das Edukt mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi = 99\%$ kräftig unter Bestrahlung mit UV-Licht leuchtet. Die Fluoreszenz des Zwischenproduktes ist zwar deutlich beeinflusst, zeigt jedoch noch eine Quantenausbeute von $\Phi = 71\%$. Das Zwischenprodukt absorbiert deutlich kürzerwellig und unterscheidet sich daher auch im sichtbaren Farbeindruck deutlich von Edukt und Produkt. Als wahrscheinlichste Möglichkeit tritt neben den reaktiven Nitronium-Kationen (NO_2^+) in dem Reaktionsgemisch auch ein Nitrosylkation (NO^+) als zweites Elektrophil auf, welches sich aus der während der Reaktion gebildeten Salpetrigen Säure bildet und ebenfalls an den beiden möglichen Positionen des aromatischen Systems substituieren kann. Durch Oxidation der Nitrosylgruppe zum Nitrosubstituenten durch weiteres N_2O_4 geht die Zwischenstufe nach einiger Reaktionszeit durch die Bildung der Nitroverbindung wieder verloren.

Die Reaktion wird nach insgesamt 48 Stunden durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Die Ausbeuten sind allerdings relativ gering. Auf der TLC-Platte sind noch relativ große Spots

des Eduktes zu Finden, jedoch würde durch die Zugabe von weiterem Dinitrotetraoxid die Konzentration des zweifach nitrierten Produktes zu groß werden. Die Produkte werden durch fraktionierte Säulenchromatographie über Silicagel voneinander getrennt. Als Laufmittel wird reines Chloroform verwendet, indem die Dinitroverbindung vor dem gewünschten Produkt, der Mononitroverbindung eluiert wird.

Aus den Massenspektren lassen sich eindeutig die Molekülionenpeaks $[M^+]$ mit der Masse $m/z = 554$ u für das einfach nitrierte Produkt und $m/z = 599$ u für das zweifach nitrierte Produkt identifizieren. Probleme bereiten allerdings die Daten aus den Spektren der vermutlich nitrosierten Zwischenstufe. Die Molmasse der Zwischenstufe beträgt 538 g/mol , jedoch beobachtet man im Massenspektrum einen Molekülionenpeak bei einer um eine Atomeinheit geringeren Masse, bei 537 u. Dies ist allerdings eine im Massenspektrometer nicht ungewöhnliche Reaktion. Weiterhin zeigen die Spektren der Zwischenstufe und von **20** teilweise identische Peaks, was darauf deuten könnte, dass möglicherweise die Zwischenstufe langsam zu **20** oxidiert worden ist und deshalb nicht eindeutig analysiert werden kann. Im Massenspektrum lässt sich ein sehr kleines Signal bei $m/z = 554$ u identifizieren, was dem Molekulargewicht von **20** entsprechen würde. Die langsame Oxidation der Zwischenstufe würde auch die unaufgeklärten Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum erklären. Während man im Protonenspektrum noch eine Zuordnung der einzelnen Signale treffen könnte, so ist die Anzahl von Signalen im ^{13}C -Spektrum eindeutig zu hoch. Eine Verunreinigung kann ausgeschlossen werden, da die Produkte chromatographisch getrennt von der TLC-Platte extrahiert wurden. Die Kernresonanzspektren der ein- und zweifach nitrierten Verbindungen sind ebenfalls nicht eindeutig erklärbar. In beiden Spektren sind ein Singulett und ein Triplett zu erkennen, das zu keinem der möglichen Protonen zugeordnet werden kann. Im Vergleichspektrum des eingesetzten Eduktes treten diese Signale nicht auf. Möglicherweise werden hier bei der Reaktion verschiedene Nebenprodukte gebildet, die durch Chromatographie nicht getrennt werden können. Allgemein lässt sich durch den Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Edukt, Zwischenstufe und den beiden Produkten erkennen, dass eindeutig eine andere chemische Umgebung der aromatischen Protonen zu einem anderen Aufspaltungsmuster und leicht veränderten chemischen Verschiebungen führt. Es muss daher eine Reaktion stattgefunden haben. Weiterhin unterscheiden sich die NMR-Spektren von **20** und der Zwischenstufe nur geringfügig in der chemischen Verschiebung der Signale, während das Aufspaltungsmuster bei beiden Verbindungen sehr ähnlich ist. Das zeigt, dass sich die Verbindungen lediglich in der Art des Substituenten, nicht in deren Lage, unterscheiden, wodurch man mit ziemlicher Sicherheit auf eine nitrosierte Spezies der Zwischenstufe

schließen kann. Wie erwartet zeigen das Edukt und die zweifach nitrierte Verbindung hochsymmetrische Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen, die sich nicht nur in der Zahl der messbaren ^1H -Kerne, sondern auch in ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden.

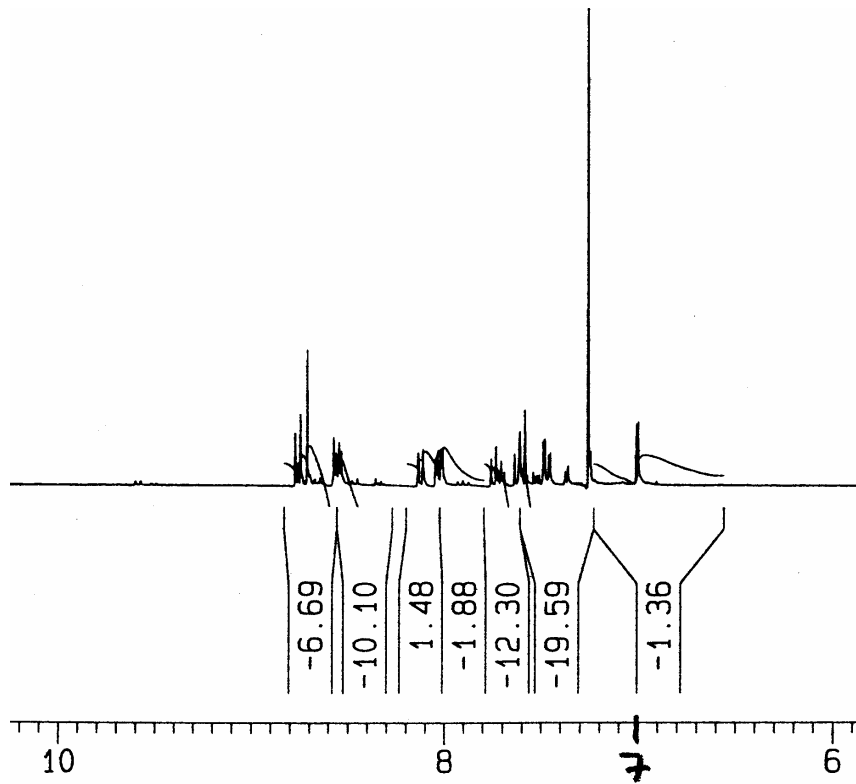


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum von 9-Nitro-*N*-(2,5-di-*tert*-butyl-phenyl)-perylen-3,4-dicarboximid

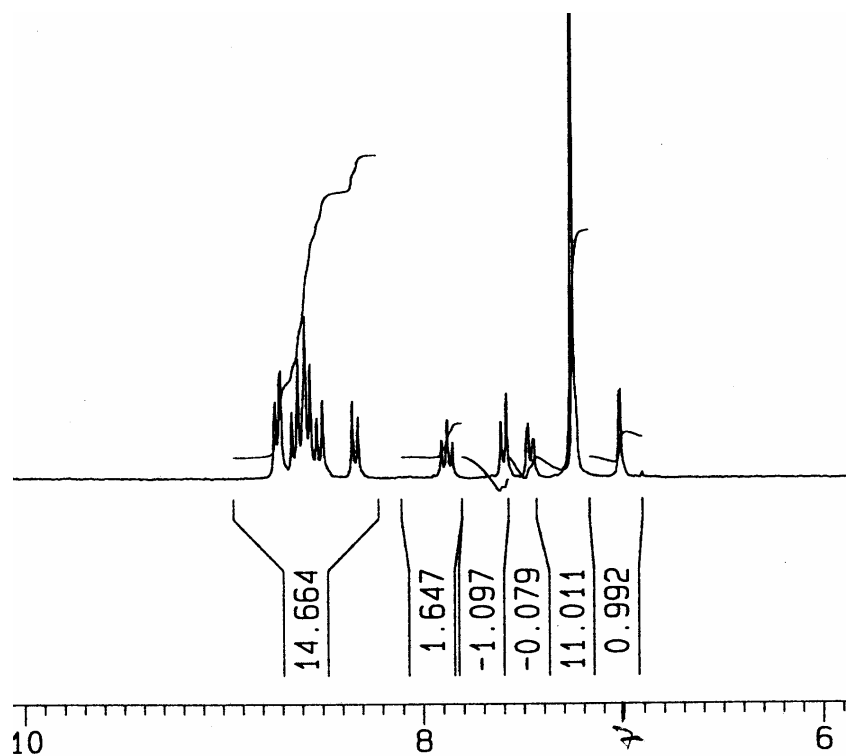


Abbildung 26: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum der isolierten Zwischenstufe

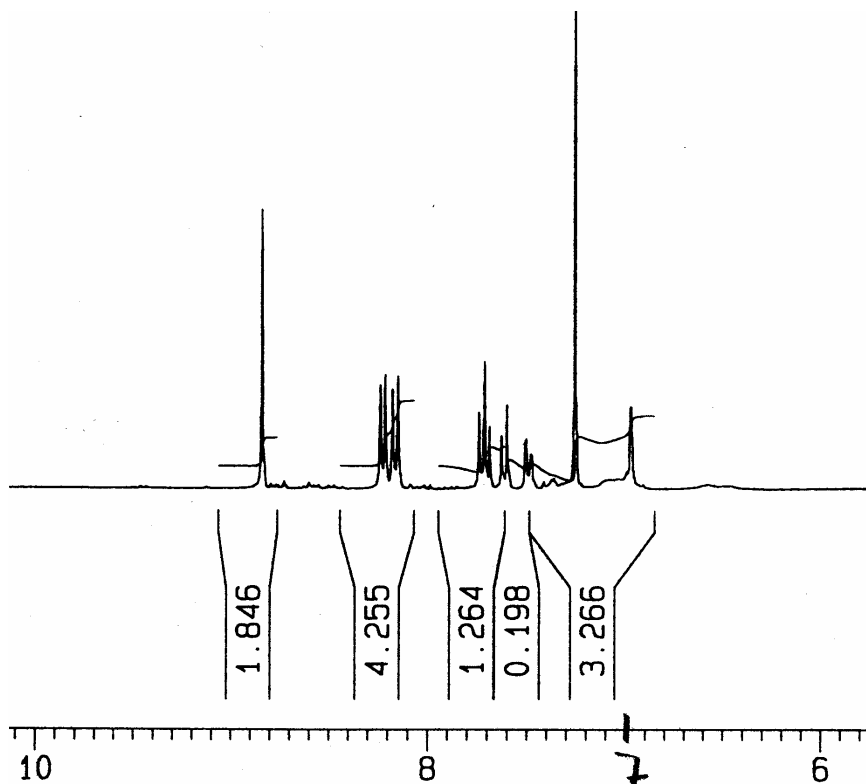


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum von 9,10-Di-nitro-*N*-(2,5-di-*tert*-butyl-phenyl)-perylene-3,4-dicarboximid

3.5 Reduktion zu 9-Amino-*N*-(2,5-Di-*tert*-butyl-phenyl)-perylen-3,4-dicarbonsäure-dicarboximid

Die Reduktion zur Aminogruppe gelingt leicht durch Umsetzung von **20** mit Eisen-Pulver und konzentrierter wässriger HCl in THF unter Erwärmung⁵⁴.

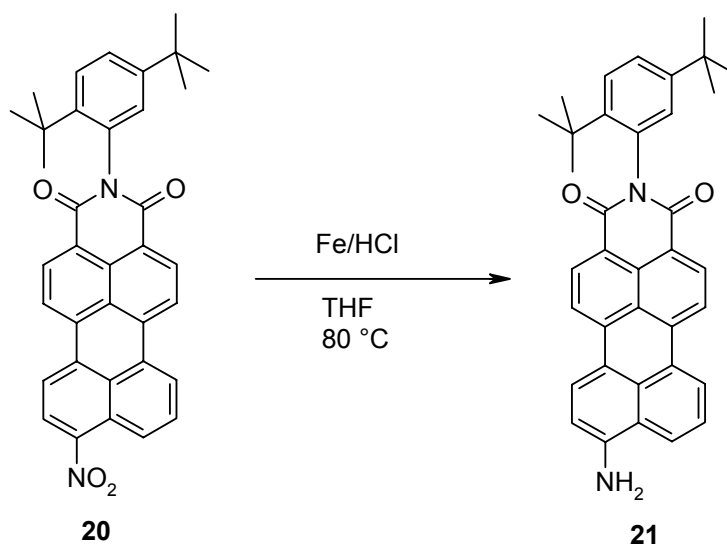


Abbildung 28: Reduktion von **20** zum Amin **21**

Der Reaktionsschritt nach Abb. 28 verläuft mit einer Ausbeute von 90% gut, wobei während der Reaktion mit bloßem Auge keine deutliche Farbveränderung der Reaktionslösung zu erkennen ist. Die Filtration des Rohproduktes ergibt eine kräftig rot gefärbte Lösung des Produktes in THF. Man erhält **21** als dunkel-violetten Feststoff, der sich sehr gut in Chloroform wieder aufnehmen und chromatographisch reinigen lässt.

Im Massenspektrum erkennt man hier eindeutig den Molekülionenpeak $[M^+]$ bei einer Masse von $m/z = 524$ u, was sehr gut mit den berechneten Daten übereinstimmt. Ein weiterer Beweis für die Bildung des Produktes ist das starke Signal bei $m/z = 67$ u, was durch die leicht mögliche Abspaltung von jeweils einer der beiden *tert*-Butyl-Gruppen des 2,5-Di-*tert*-butyl-phenyl-Restes entsteht.

Interessant in diesem Zusammenhang war die Entdeckung der reaktiven Zwischenstufe während der Nitrierung, die in diesem Fall sogar isolierbar und analysierbar gewesen ist. Die Entdeckung selbst gelang durch ständige TLC-Kontrolle während der Nitrierungs-Reaktion. Die Zwischenstufe tritt etwa drei Stunden nach Beginn der Reaktion auf und verschwindet

ohne weiteres manuelles Handeln nach etwa acht Stunden. Weitere Zugabe von Distickstofftetraoxid hat keinen Einfluss auf die Lebensdauer oder die Konzentration der Zwischenstufe. Sämtlich Produkte und Zwischenprodukte der Reaktion wurden durch präparative TLC-Platte extrahiert und mittels Massenspektrometrie und UV/Vis-Spektroskopie identifiziert. Ferner wurden die Extinktionskoeffizienten aller Produkte und die Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt.

21 hat nun als funktionelle Gruppe eine Aminofunktion die sich für weitere Umsetzungen eignet. Denkbar ist auch hier eine Diazotierung und Kopplung zu diversen Azoverbindungen oder eine Phenolverkochung um eine Hydroxygruppe in 9-Position zu erhalten. Diese könnte die Grundlage eines neuen optischen Schalters sein. Die Idee dahinter basiert auf früheren Versuchen mit photochromen Naphthopyranen⁶⁴. Das Prinzip zeigt folgendes Reaktionsschema:

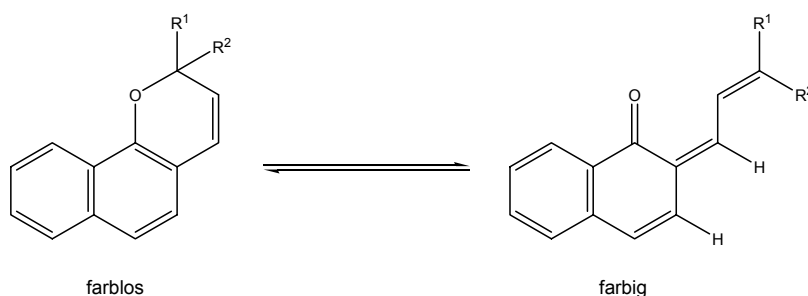


Abbildung 29: Schema von photochromen Naphthopyranen⁶⁴

Eine Anregung durch UV-Licht ist der Auslöser einer pericyclischen Reaktion, die durch die Ringöffnung das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschiebt. Durch einen zweiten UV-Lichtimpuls oder durch Erwärmung lagert sich das farbige Produkt allerdings wieder relativ rasch in die stabilere Ausgangsverbindung um. Solche Systeme haben üblicherweise eine Halbwertszeit von 1 – 3 Minuten und eignen sich für verschiedene optische Anwendungen, wie z. B. ophthalmische Linsen oder Sicherheitsmarker.

3.6 Versuch der Synthese eines optischen Schalters mit photochromen heterocyclischen Fulgiden

Ziel des Experiments war die Synthese von **22**. Dieses Molekül kann, durch Licht induziert, unter electrocyclischem Ringschluss isomerisieren⁶⁵ (siehe Abb. 30). Aufgrund dieser Tatsache könnte es als optischer Schalter nutzbar gemacht werden.

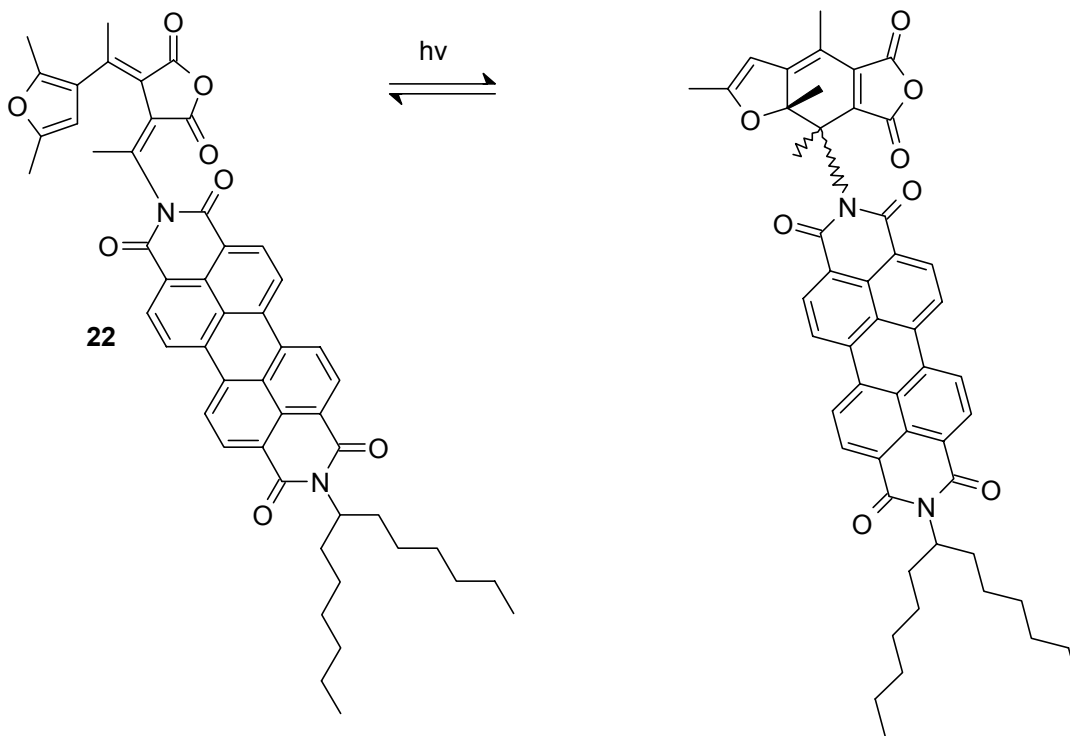


Abbildung 30: Electrocyclischer Ringschluss von 22

Zuerst muss das Keton **23** hergestellt werden. Dies geschieht im einfachsten Fall durch eine S_N -Reaktion des reaktiven Perylen-NH-Imids **7** mit Chloraceton in DMF und Kaliumcarbonat als Base⁶⁶.

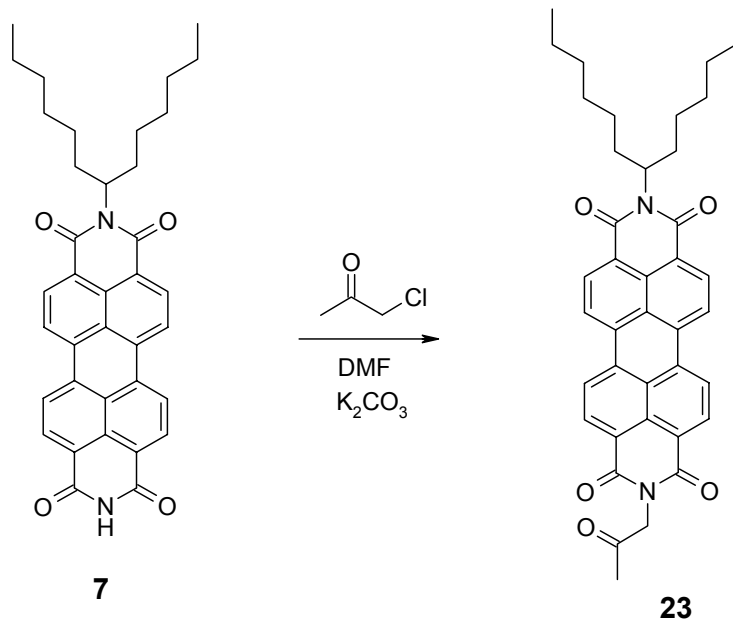


Abbildung 31: Synthese von **23**

Dabei wird die Base und das NH-Imid in DMF vorgelegt und langsam Chloraceton zutropft. Die Reaktion erfolgt rasch und der Fortgang kann leicht mittels TLC erfolgen. Zur Erhöhung des Umsatzes wird noch 24 h bei 100 °C erhitzt.

Im ^1H NMR Spektrum erkennt man das Singulett der $\alpha\text{-CH}_3$ Gruppe bei 2.4 ppm. Die CH_2 Gruppe ist auf Grund der stark elektronenziehenden Wirkung der Imid- und der Carbonyl-Gruppe weit tieffeldverschoben bei 5.0 ppm zu finden. Der $[\text{M}^+]$ -Peak erscheint intensiv bei 628 u.

3.6.1 Stobbe-Kondensation mit Acetonderivat **23**

Mit der Verbindung **23** soll nun eine Stobbe-Kondensation mit Bernsteinsäurediester erfolgen⁶⁵.

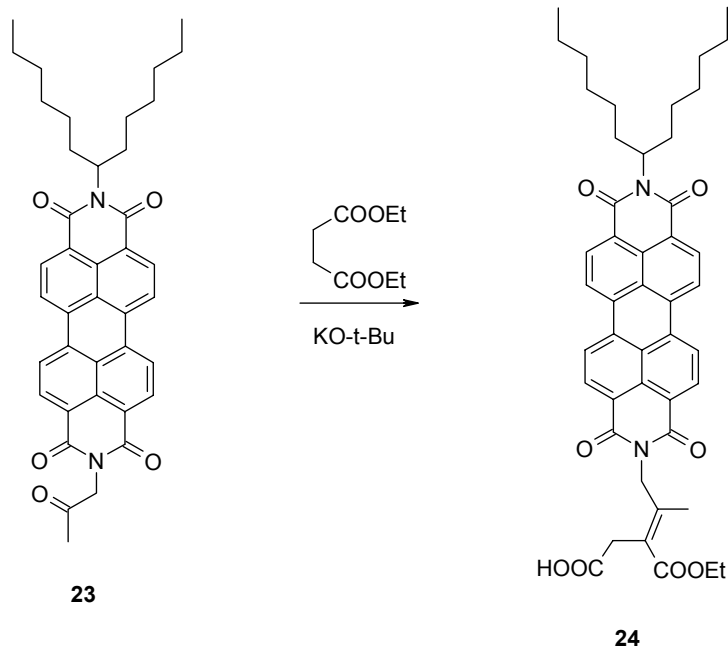


Abbildung 32: Stobbe Kondensation an **23**

Normalerweise läuft die Kondensation von Estern mit Carbonylverbindungen nur bei hohen Temperaturen und unter Einsatz starker Basen ab. Der Einsatz von Bernsteinsäureester als Methylengruppe ist hier aber aufgrund einer Lacton-Zwischenstufe von Vorteil, so dass die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ablaufen sollte (siehe Abb. 34)⁶⁷.

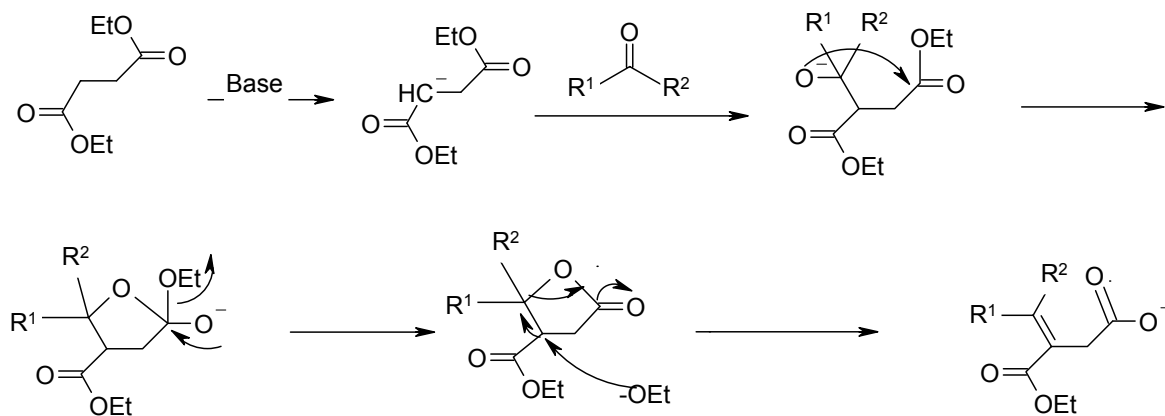


Abbildung 33: Mechanismus der Stobbe-Kondensation

Die Reaktion gelingt jedoch nicht. Der Grund für das Misslingen der Kondensation liegt möglicherweise im sterischen Anspruch des Perylenrestes. Eventuell verhindert das sperrige Perylenmolekül die Ausbildung der für die Stobbe-Kondensation notwendigen Lacton-

Zwischenstufe und stört so den Reaktionsverlauf. Der sterische Anspruch eines Substituenten ist jedoch nicht pauschal als Hinderungsgrund zu beurteilen. Es existieren Ergebnisse⁶⁸, bei denen anstatt des Perylenketons Adamantanon mit Bernsteinsäuredimethylester kondensiert wird und das gewünschte Produkt entsteht. Adamantan, das aufgrund seiner räumlichen Ausdehnung im Gegensatz zum weitgehend planaren Perylen sterisch anspruchsvoller sein sollte, behindert den Reaktionsverlauf offenbar nicht.

Um herauszufinden, ob eine Stobbe-Kondensation unter den beschriebenen Bedingungen, d.h. bei Raumtemperatur überhaupt abläuft, wurde Bernsteinsäurediethylester mit 3-Acetyl-2,5-dimethylfuran **25** umgesetzt⁶⁵.

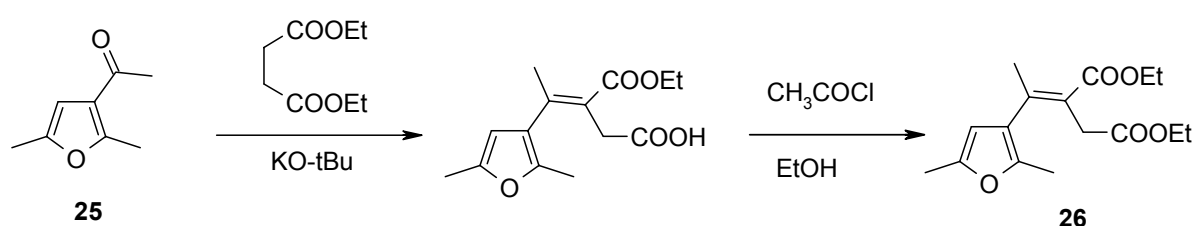


Abbildung 34: Stobbe Kondensation von Bernsteinsäurediethylester mit 3-Acetyl-2,5-dimethylfuran **25**

Man erhielt erwartungsgemäß zunächst den Halbester. Hier bestätigt sich die Vermutung, dass die Größe des zu kondensierenden Ketons eine entscheidende Rolle spielt, da die Stobbe-Kondensation mit dem relativ kleinen Acetylfuran reibungslos funktioniert. Die anschließende Veresterung mit Acetylchlorid in Ethanol liefert den Diester.

Bei den ersten Versuchen kam als Base Kalium-*tert*-butylat zum Einsatz. Da mit dieser Base die Kondensation nicht wie gewünscht verlief, wurde die stärker wirkende Base Natriumhydrid eingesetzt. Es wurde angenommen, dass eine solche Base den durch das sterisch anspruchsvolle Substrat entstehenden Nachteil im Reaktionsverlauf ausgleichen könnte. Weiterhin wurde das Vorgehen dergestalt geändert, dass nun zuerst separat der Diester mit der Base deprotoniert wurde und dann das Keton zugegeben wurde, um zu verhindern, dass die Base eventuell das Keton in α -Position deprotoniert. Auch mit diesen Veränderungen ließen sich keine Ergebnisse erzielen, ebenso wenig wie durch Variation der Temperatur.

3.6.2 Stobbe Kondensation mit Acetophenon-Derivat 27

Um den Perylenchromphor, ohne Verlust der Starrheit des Systems, weiter vom Reaktionszentrum zu entfernen, wurde 4-Aminoacetophenon in S-9-MIMA **3a** einkondensiert. Der Farbstoff S-9 mit einem Butyl-pentyl Rest ist sterisch weniger anspruchsvoll und könnte somit die Reaktion erleichtern. Mit der Verbindung **27** wurde die Stobbe-Kondensation versucht.

Auch hier zeigt sich eine nur geringe Reaktivität des Perylenderivats. Nach zwei Wochen Reaktionsdauer kann mit TLC visuell keine Abnahme des Edukts mehr wahrgenommen werden. Am Startpunkt des Dünnschichtchromatogramms bleibt eine rostrote Verbindung liegen, die auf Grund des geringen R_f -Wertes der Halbesteife sein könnte. Jedoch kann auch hier ein entsprechender $[M^+]$ -Peak im Massenspektrum nicht detektiert werden.

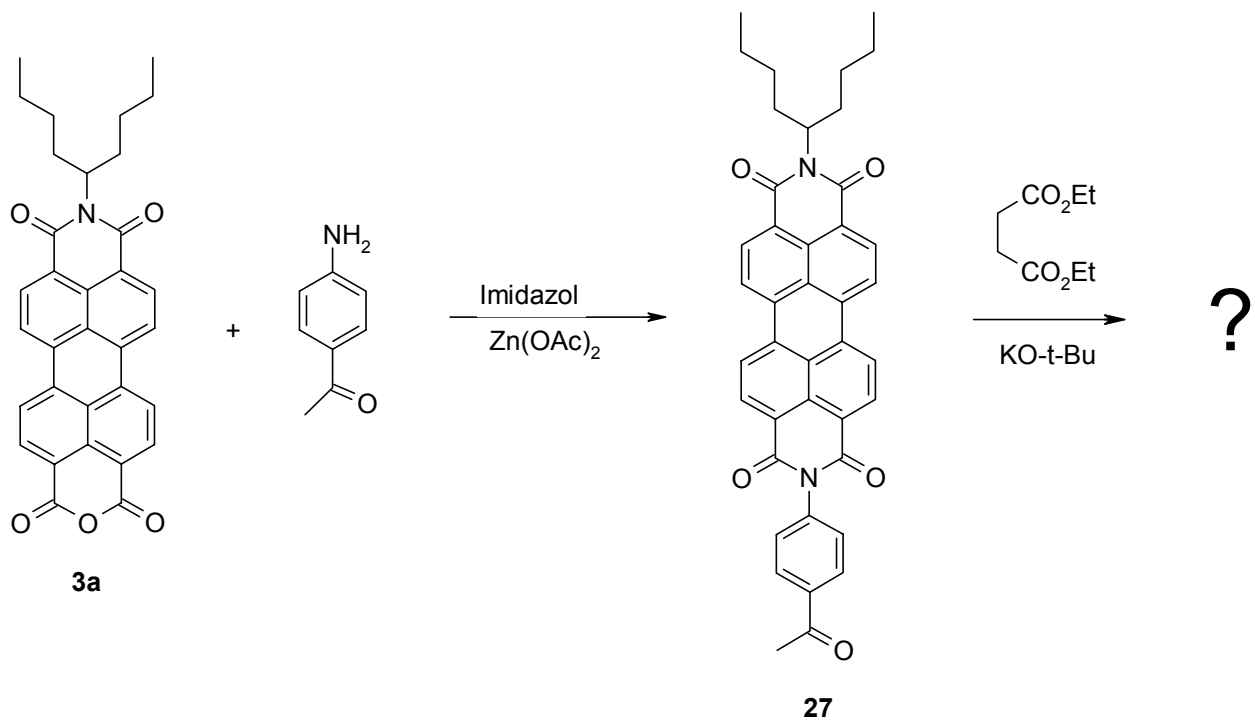


Abbildung 35: Stobbe Kondensation mit Acetophenonderivat 27

Da der Molekülionenpeak auf eine Abspaltung des Schwalbenschwanzrestes und eine Eliminierung von CO hindeutet (Mc Lafferty Umlagerung) ist nicht auszuschließen, dass diese Reaktion im Massenspektrometer stattfindet. Weiterhin findet sich im UV/Vis Spektrum kein Hinweis auf ein Lactamimid. Man erkennt deutlich die typische Struktur eines

Perylenbisimids. Deshalb wurde das Rohprodukt, welches sich nicht chromatographieren lässt, nach Literaturvorschrift weiter umgesetzt⁶⁵. Dabei wird zuerst mit KOH der zweite Carbonsäureester hydrolysiert und anschließend mit Acetylchlorid das Anhydrid generiert. Interessanterweise findet spontan eine Reaktion zu einem fluoreszierendem Produkt statt, das sich mit einem R_f -Wert von 0.55 in Chloroform gut chromatographieren lässt. Allerdings kann auch hier der Molekülionenpeak nicht detektiert werden. Im Massenspektrum findet sich der Molekülionenpeak bei 573 u. Dies deutet darauf hin, dass das NH-Imid entstanden ist. Weiterhin sind im ¹H NMR Spektrum die Dubletts der aromatischen Protonen des Acetophenons nicht vorhanden. Warum sich diese Perylenderivate in einer Stobbe Kondensation nicht umsetzen lassen konnte nicht gelöst werden.

3.7 Darstellungsversuch von N^2 - N^3 -Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid)- $N^1, N^{1'}$ -(1,2-ethenyl)- $N^{2'}$ -(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid

Die unter dem Kürzel **C25** bekannte Verbindung zeigt zu 100 % einen Energietransfer nach dem Förstermechanismus^{69,70,71} vom Benzoperylen-Chromophor zum Perylen-Chromophor. Dieser erfolgt also vom Trisimid zum Bisimid. Durch das extrem breitbandige Absorptionsspektrum über den kompletten Vis-Bereich bietet diese Verbindung vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Egal bei welcher Wellenlänge man das Molekül anregt, ergibt sich durch den Energietransfer immer das Emissionsspektrum des Bisimids mit 100 % Fluoreszenzquantenausbeute.

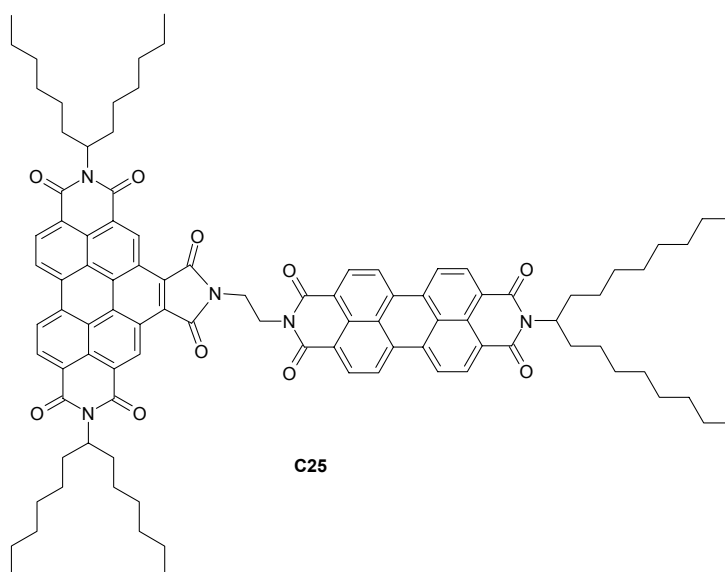


Abbildung 36: Farbstoff **C25**

2001 zeigte *Langhals*^{72,73}, dass die Ausrichtung zweier Chromophore zueinander einen entscheidenden Einfluss auf den Energietransfer hat.

Interessant wäre deshalb eine Verbindung, bei der man die räumliche Orientierung der beiden Chromophore in **C25** zueinander verändern könnte. Beispielsweise durch eine isomerisierbare Doppelbindung.

Deshalb wurde versucht N^2, N^3 -Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid)- $N^1, N^{1'}$ -(1,2-ethenyl)- $N^{2'}$ -(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **30** zu synthetisieren, bei der die Ethylbrücke durch eine Ethenylbrücke ersetzt wird.

Zunächst wurde N -(1-Hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **7** mit einem Überschuss an 1,2-Dibromethen zu N -(2-Bromethenyl)- N' -(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **28** umgesetzt. Obwohl die S_N Reaktion mit Bromalkenylen gegenüber den Bromalkylen erschwert ist gelingt diese Stufe ausgesprochen gut.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **28** zeigt die tieffeldverschobenen Protonen der Doppelbindung (Dubletts bei 7.53 und 7.70 ppm), im Massenspektrum ist der Molekülionenpeak $m/z = [678]$ vorhanden.

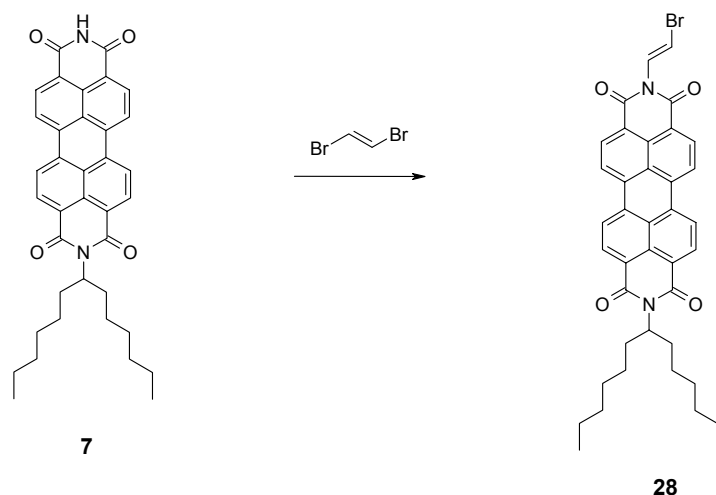


Abbildung 37: Synthese von *N*-(2-Bromethenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxsäurediimid **28**

28 soll dann mit *N*²,*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid) **29a** zum Produkt **30** weiter umgesetzt werden. **29a** erhält man durch Diels-Alder Reaktion an S-13 **2b** in einer Maleinsäureanhydridschmelze und *para*-Chloranil als Rearomatisierungsreagens^{54,74}. Anschließende Umsetzung mit Amidoschwefelsäure liefert **29a**⁷⁵.

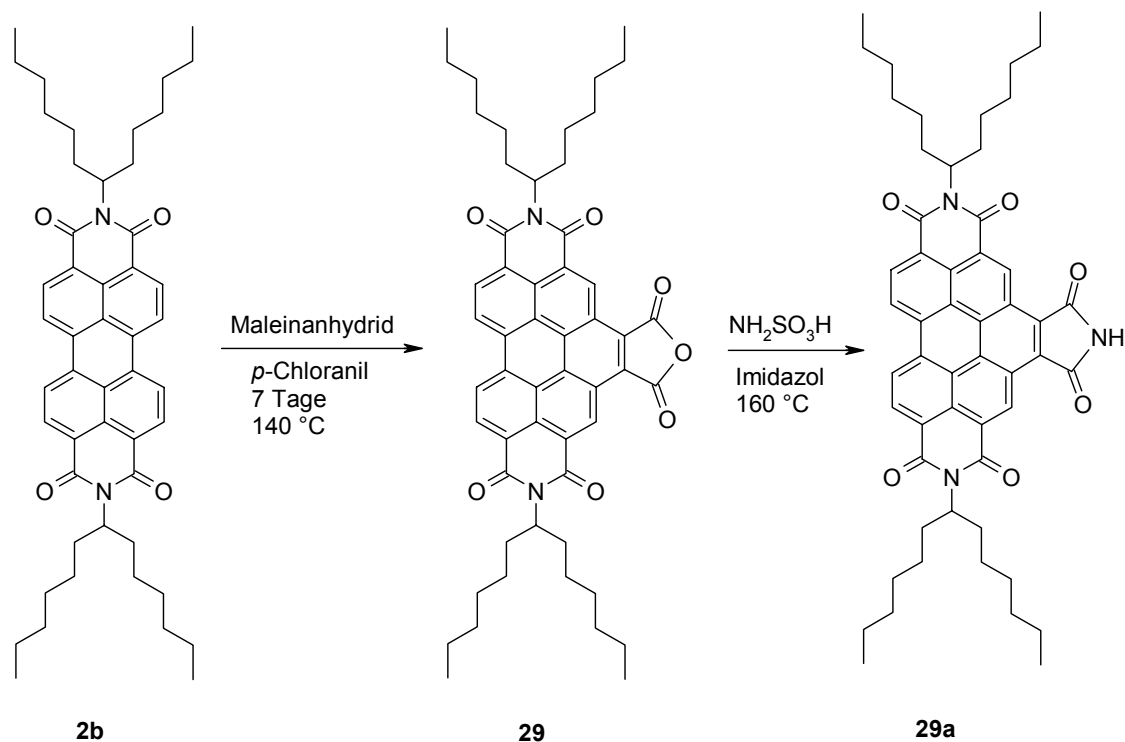


Abbildung 38: Kernerweiterung an S-13 **2b**

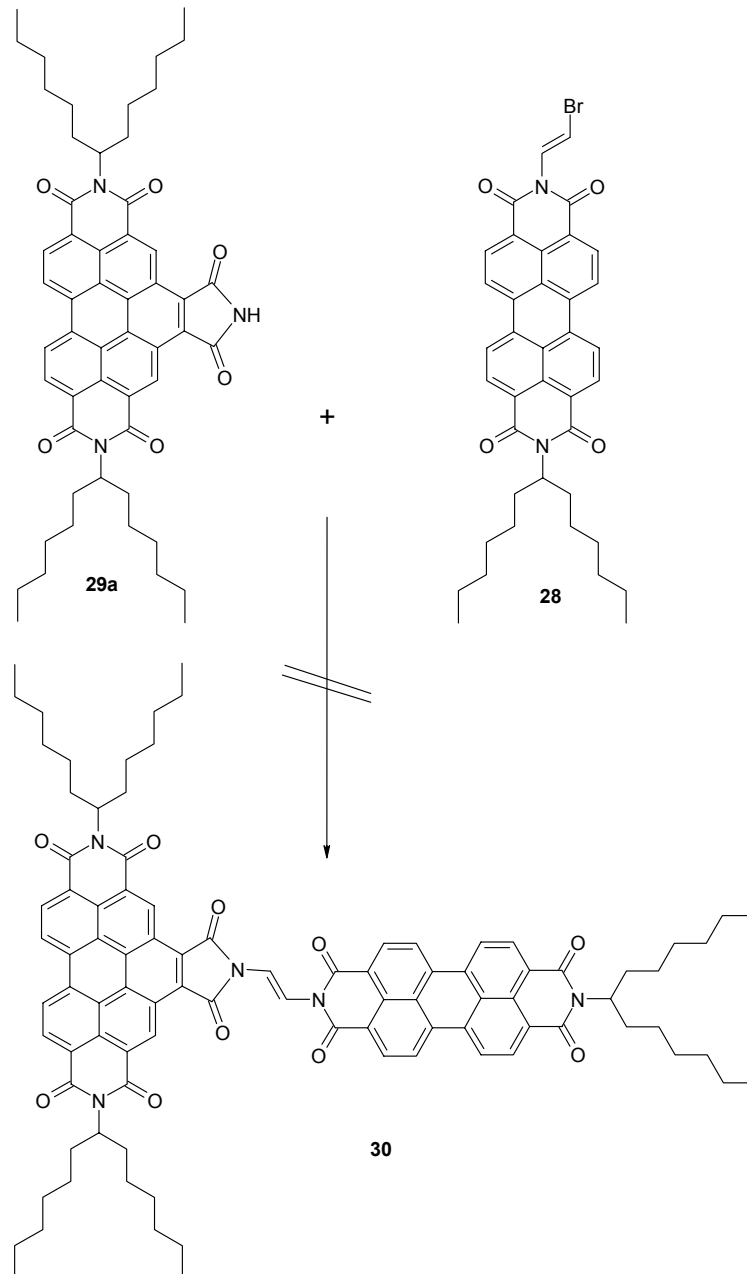


Abbildung 39: Synthesansatz von N^2, N^3 -Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylen-2,3,8,9,11,12-hexa-carbonsäure-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid)- $N^1, N^{1'}$ -(1,2-ethenyl)- $N^{2'}$ -(1-hexylheptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **30**

Die Umsetzung am weniger reaktiven Fünfringimid von **29a** gelingt auch bei hohen Temperaturen nicht. Bis 120 °C zeigt sich mit Kaliumcarbonat in DMF keine Umsetzung. Bei sukzessiver Erhöhung der Temperatur bis zum Sieden des Solvens zeigt sich eine allmähliche Zersetzung des Bromderivates. Auch durch Variation der Basen von Triethylamin, Hünigbase, Kalium-tert-Butylat bis Natriumhydrid in verschiedenen polar aprotischen Lösungsmitteln (Reaktionsblock) konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt erreicht werden. Es zeigt sich in allen Fällen eine Zersetzung von **28**.

4 Flüssigkristalle

Wie bereits erwähnt, geht die Entdeckung der Flüssigkristalle auf eine Beobachtung durch den österreichischen Botaniker *Friedrich Reinitzer* im Jahr 1888 zurück²³. Er hatte in seinem Laboratorium beobachtet, dass Cholesterinbenzoat, welches er aus einer Pflanze isolierte, bei 145.5 °C schmilzt, aber nicht direkt in eine klare Schmelze übergeht, sondern zunächst zu einer trüben Flüssigkeit schmolz. Erst bei 179.5 °C wurde diese Schmelze klar und durchsichtig. Die trübe Flüssigkeit zeigte aber nicht die bekannten optischen Eigenschaften von Flüssigkeiten, sondern deutlich auch Eigenschaften von Festkörpern. Der deutsche Physiker *Otto Lehmann* bezeichnete diese Substanzen mit dieser sonderbaren Erscheinung als "scheinbar lebende Kristalle"⁷⁶. Bereits zwei Jahre später stellte er fest, dass es sich hierbei um eine besondere Phase, d. h. einen neuen Aggregatzustand einiger Stoffe handelt. 1922 wurden von dem Franzosen *Georges Freidel* drei verschiedenen Phasen von Flüssigkristallen erkannt und wegen der unterschiedlichen Orientierung der stäbchenförmigen Kristalle im Molekül als nematisch, smektisch und cholesterisch benannt⁷⁶ (siehe Abb. 40).

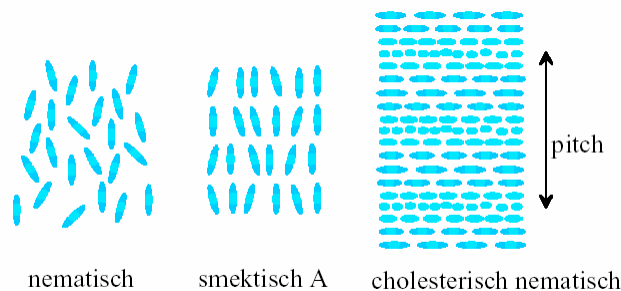


Abbildung 40: Einteilung der Flüssigkristalle in verschiedene Phasen

James Fergason entwickelte ab etwa 1960 die erste Anwendung der Flüssigkristalle, indem er diese als Temperaturindikatoren einsetzte⁷⁷. Allerdings wurde die eigentlich entscheidende Eigenschaft für die heutigen Anwendungen der Flüssigkristalle erst im Jahre 1963 begründet. Man entdeckte, dass es Wechselwirkungen zwischen der Molekülausrichtung und dem Anlegen elektrischer Felder gibt⁷⁷. In diesem Zusammenhang wurden auch die ersten Versuche unter Verwendung von Polarisationsfiltern durchgeführt. Die wichtigste Anwendung von Flüssigkristallen wurde schließlich 1967 von der Firma RCA entwickelt, als erstmals erkannt wurde, dass sowohl bei niedermolekularen Flüssigkristallen, als auch bei flüssigkristallinen Polymeren (im Folgenden kurz LCP genannt) das Schalten zwischen einem optisch transparenten und einem lichtundurchlässigen Zustand durch Anlegen einer geringen Spannung erreicht werden konnte^{78,79,80}. 1969 wurden die ersten Prototypen von

monochromen Flüssigkristallanzeigen (liquid cystal display = lcd) entwickelt und 1973 auf dem Markt eingeführt. Seit 1980 sind einfarbige LCD-Displays nun Standard in Digitaluhren, Taschenrechnern und physikalischen Messgeräten und daher ein wichtiger Bestandteil in unserem Leben geworden. 1984 wurde endlich auch das erste LC-Display für den Personal Computer entwickelt. Die Qualität war allerdings noch denkbar schlecht, sodass die Schrift, die ohnehin nur aus 25 Zeilen bestand, bei Tageslicht nur eingeschränkt bzw. überhaupt nicht gelesen werden konnte. 1985 wurde von der Firma Toshiba der erste tragbare Computer mit einem einsatzfähigen, aber leider noch monochromen LCD auf den Markt gebracht. Der Siegeszug der farbigen LCD-Monitore begann dann erst ab 1990 und dauert noch bis heute an.

Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften bzw. der Änderung dieser Eigenschaften beim Erwärmen sind mesogene Substanzen die Grundlage für die Herstellung jeder Anwendung von Flüssigkristallen⁸¹. Die Mesogene sind generell als Kalamiten (stäbchenförmige Moleküle) oder als Diskoten (scheibenförmige Moleküle) aufgebaut. Diese Substanzklasse bildet zwischen dem hochgeordneten, kristallinen (anisotropen) Aggregatzustand und dem flüssigen (isotropen) Aggregatzustand eine weitere Phase aus, die daher entsprechend Mesophase genannt wird. Diese Phase liegt nicht nur zwischen dem Ordnungsgrad von fest und flüssig, sondern vereinigt auch die physikalischen Eigenschaften der isotropen und der anisotropen Phase. Mesogene können im flüssigkristallinen Zustand fließen wie Isotrope und können daher beispielsweise als dünne Schicht zwischen zwei Glasplatten oder in eine vorgefertigte Kammer gegossen werden. Anders als reine Flüssigkeiten zeigen Mesogene innerhalb der Mesophase eindeutige Festkörpereigenschaften, wie z. B. eine gewisse Fernordnung der Moleküle bezüglich ihrer Molekülachse und die doppelte Lichtbrechung⁸². Als weitere kristalline Eigenschaft verändern Flüssigkristalle ihre Struktur beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Mit allgemeinen Worten stellen Flüssigkristalle die Verbindung zwischen der Struktur eines Festkörpers und der Dynamik einer Flüssigkeit dar.

Bei thermotropen Flüssigkristallen (Kalamiten oder Diskoten⁸³) gibt es eine klare Abhängigkeit des Ordnungsgrades von der Temperatur (siehe Abb. 41).

II. Theoretischer Teil

kristallin (k)		Nah- und Fernordnung	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; height: 100%; width: 2px;"></div> <div style="text-align: center; padding: 0 10px;"> <p>Zunahme der Temperatur und der Beweglichkeit sowie Abnahme der Ordnung</p> </div> <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; height: 100%; width: 2px;"></div> </div>
smektisch C (S_c)		Richtungs- und Schwerpunktkorrelation (weitere 12 smektische Phasen bekannt)	
smektisch A (S_a)			
nematisch (n)		Ausrichtung längs der Molekülachse	
isotrop (i)		keinerlei Fernordnung (Flüssigkeit)	

Abbildung 41: Abhängigkeit des Ordnungsgrades von Mesogenen bezogen auf die Temperatur ⁸¹

Bei tiefen Temperaturen liegen die Moleküle kristallin vor, d. h. sie besitzen eine ausgezeichnete Nah- und Fernordnung. Wird die Temperatur nun erhöht, so wird die kinetische Energie des Systems steigen und entsprechend die Ordnung sinken. Eine Temperatursteigerung über den Schmelzpunkt führt zur Ausbildung der ersten Mesophase. In sog. smektischen Phasen liegen die Moleküle deutlich weniger geordnet als im Kristall vor, jedoch zeigen sie noch eine klare Richtungs- und Schwerpunktkorrelation, d. h. die Achsen aller Moleküle weisen in die gleiche Richtung, die Moleküle sind jedoch innerhalb einer Ebene frei beweglich. Wird die Ordnung des Systems weiter erniedrigt, so erhält man nematische Phasen, in der die Schwerpunktkorrelation aufgehoben ist und nur noch eine Richtungskorrelation existiert. Wird die Temperatur über den Klärpunkt erhöht, so ist die Fernordnung des Systems zerstört und man erhält eine klare Schmelze, die sich wie eine „normale“ Flüssigkeit verhält. Die oben erwähnten Cholesterischen Flüssigkristalle sind eine Sonderform der nematischen Phase; bedingt durch ein chirales Zentrum, ist die Richtung der Molekülachse von Schicht zu Schicht in der Form einer α -Helix um einen gewissen Winkel gedreht. Der Abstand zwischen zwei identischen Molekülpositionen wird als „pitch“ bezeichnet. Diskotische Flüssigkristalle haben in der Mesophase zwei Möglichkeiten der Anordnung. Entweder bilden sie eine nematische Phase aus, oder sie werden wie Geldrollen gestapelt ⁸³.

Als zweite große Klasse von Flüssigkristallen werden die lyotropen Flüssigkristalle beschrieben ⁸⁴. Im Gegensatz zu thermotropen Flüssigkristallen, können sich die Mesophasen hier nur in Gemischen ausbilden. Dazu muss das Mesogen in einem passenden Lösungsmittel gelöst werden. Bei diesen mindestens binären Gemischen zeigt sich die flüssigkristalline

Phase in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur. Die bekanntesten Beispiele für lyotrope Flüssigkristalle sind Salze langkettiger aliphatischer Carbonsäuren (Seifen).

Der Schwerpunkt in dieser Arbeit wird allerdings auf die Verwendung von LCPs (= Flüssigkristall-Polymere) gelenkt, da Perylenderivate nach geeigneter Modifikationen in dieser Klasse von Flüssigkristallen einsetzbar sind^{85,86}. LCPs können in drei verschiedene Klassen eingeteilt werden⁸⁷. Bei *Hauptkettenflüssigkristallen* sind die mesogenen Baueinheiten ein Teil der Hauptkette, wobei die einzelnen Mesogene durch Spacer (Abstandshalter) von einander getrennt sind.

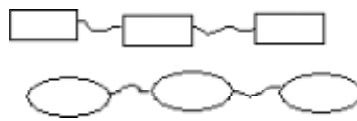


Abbildung 42: Hauptkettenflüssigkristall⁸¹

Bei flüssigkristallinen Polymeren sind die Strukturmerkmale dieselben, wie bei oben beschriebenen niedermolekularen Verbindungen. Die Moleküle bzw. die mesogenen Einheiten werden hier lediglich für eine bessere Beweglichkeit mit Spacern verlängert und anschließend zu Makromolekülen, beispielsweise durch Polykondensation, verknüpft.

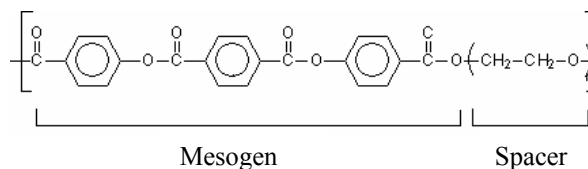


Abbildung 43: Schematischer Aufbau eines Hauptgruppen-LCP⁸¹

Durch die stäbchenförmigen Monomereinheiten wird die Flexibilität der Kette stark beeinflusst. Die Länge eines Mesogens ist veränderlich und kann zusätzlich durch die Länge des Spacers variiert werden. Dies kann im Grenzfall zur Ausbildung der zweiten Klasse von LCPs führen, die als *Flüssigkristalle mit rigider Kette* bezeichnet wird.

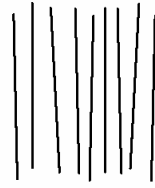


Abbildung 44: Flüssigkristall mit rigider Kette⁸¹

Die dritte Klasse der Liquid Crystal Polymers (LCPs) wird als *Seitengruppen-Flüssigkristall* bezeichnet. Die Mesogene Einheit ist hier an die Hauptkette des Polymeren gekoppelt. Hier muss allerdings ein gewisser Abstand zwischen der Hauptkette und den Mesogenen durch den Einbau von Spacern erhalten bleiben. Sind die Mesogene zu dicht an der Hauptkette verankert, so ist es möglich dass die flüssigkristalline Phase durch die zu starre Bauweise nicht mehr ausgebildet werden kann⁸⁸.



Abbildung 45: Seitengruppenflüssigkristall⁸¹

Die Mesogene werden durch den Einbau von Spacern verlängert und schließlich an eine polymerisierbare Einheit gekoppelt. Die Monomere werden anschließend zusammen mit anderen Monomeren zu Multipolymeren radikalisch verknüpft.

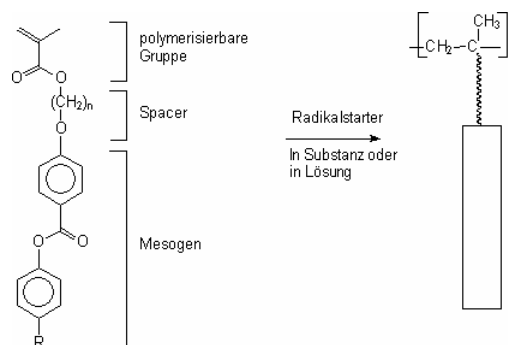


Abbildung 46: Schematischer Aufbau eines Seitengruppen-LCP⁸¹

5 Synthese modifizierter Perylenfarbstoffe für den Bereich der Flüssigkristall-Anwendungen

Ein Hauptanwendungsgebiet für Flüssigkristalle ist der Einsatz in Flüssigkristallanzeigen (LCD). Sie sind heute fester Bestandteil unserer Gesellschaft geworden. Leider gibt es in gewissen Bereichen, wie Blickwinkel, Schärfe, Kontrast, mechanische Belastbarkeit oder Gewicht und Dicke der Anzeigen noch gewisse Defizite, die zu verbessern sind. Aus diesem Grund haben die zwei Industrieunternehmen Philips und Merck ein von der EU gefördertes Projekt (INCELL) gestartet, um eben genannte Eigenschaften zu verbessern. An diesem Projekt sind neben der LMU München noch die Martin-Luther Universität Halle, die Moscow State University, die Universität Kopenhagen und das Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung in Golm beteiligt.

Aufgabe in diesem Teil der Arbeit war es, verschiedene Perylen-bis(dicarboximide) zu modifizieren, um funktionelle Gruppen für die Kopplung mit Mesogenen zu schaffen, bzw. reaktive Doppelbindungen zur Synthese von funktionellen Copolymeren zu generieren. Verbindungen dieser Art finden wie oben erwähnt ihre Anwendung in verschiedenen Bereichen der Flüssigkristalle, wie z. B. als Monomere für Flüssigkristallpolymere. Beispielsweise können Verbindungen, die zwei dieser reaktiven Doppelbindungen tragen, als Quervernetzungseinheit in Polarisationsfolien, wie z. B. in Flüssigkristallanzeigen, verwendet werden. Asymmetrisch substituierte Perylene mit nur einer polymerisierbaren Doppelbindung können dagegen mit anderen Monomeren zu Multipolymerisaten verknüpft werden, die wie oben beschrieben als Seitengruppen-Flüssigkristallpolymer verwendet werden können. Daraus ergeben sich ebenfalls interessante Anwendungen der Perylenfarbstoffe, die beispielsweise als Fluoreszenzlichtquelle in einer flüssig-kristallinen Phase dienen können.

5.1 Kopplung von Perylenfarbstoffen mit Mesogenen

In diesem Abschnitt soll die Kopplung von Perylenfarbstoffen mit bereits bekannten mesogenen Gruppen und deren Untersuchung und auf flüssigkristalline Eigenschaften behandelt werden. Die Mesogene wurden im Rahmen des INCELL Projekts von Prof. Weißflog, Universität Halle, zur Verfügung gestellt. Als funktionelle Gruppe enthalten diese entweder Carboxylat-, Hydroxy-, oder Aminogruppen., so dass die Perylenfarbstoffe im günstigsten Fall mit einer Hydroxy-, oder Carbonsäuregruppe ausgestattet sein sollen, um die

entsprechenden Ester, bzw. Säureamide zu erhalten. In einigen Fällen ist auch eine direkte Kondensation der Mesogene mit **3a** und **3b** möglich.

5.1.1 Kopplung an aromatischer Hydroxygruppe

Die Synthese der benötigten Vorstufe **31** gelingt durch Kondensation von 4-Aminophenol mit **3b** unter Standardbedingungen. Nicht Umgesetztes Edukt kann über eine kurze Filtrationssäule mit Al_2O_3 abgetrennt werden. Dies erleichtert die chromatographische Reinigung über Kieselgel mit Chloroform/Ethanol 20:1, da unter diesen Bedingungen das Edukt einen vergleichbaren R_f -Wert besitzt.

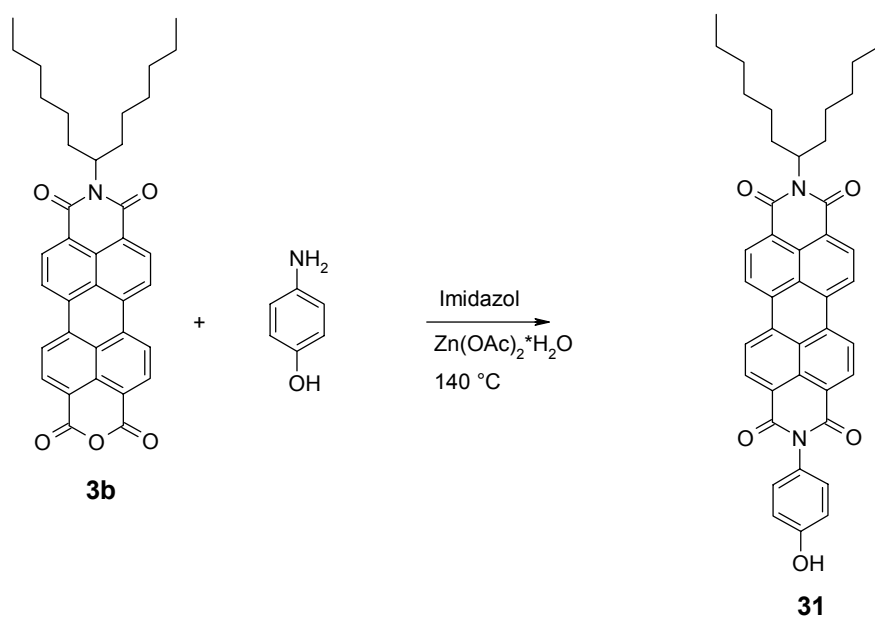


Abbildung 47: Synthese von **31**

31 wird nun mit folgenden Mesogenen zu den entsprechenden Estern umgesetzt. Zur Aktivierung der Carbonsäure ist Dicyclohexylcarbodiimid ein bekanntes Reagens⁸⁹. Da es erfahrungsgemäß Probleme bereitet den entstehenden Harnstoff abzutrennen und DCC ausgesprochen toxisch ist, wurde alternativ Tetramethylfluorformamidiniumhexafluorophosphat (TFFH) verwendet⁹⁰. TFFH ist ein nicht hygroskopisches und unter normalen Bedingungen stabiles Salz. Es erzeugt aus der Carbonsäure in Anwesenheit von

DIEA (Diisopropylethylamin, Hünig Base) als reaktives Intermediat ein Säurefluorid, wodurch die Veresterung begünstigt wird.

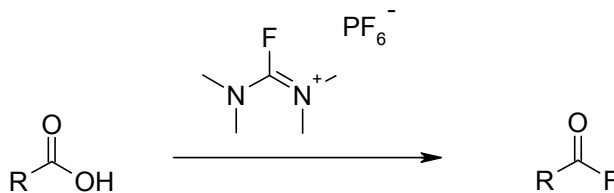


Abbildung 48: Die Veresterung mit TFFH

Ein vielfach angewendetes Verfahren ist die Veresterung in wasserfreiem Dimethylformamid mit einem Verhältnis Carbonsäure/TFFH/DIEA von 1:1:2. Auf diesem Weg wurden die folgenden Umsetzungen durchgeführt.

5.1.2 Kopplung an aliphatischer Carboxylatgruppe

Um ein Perylenderivat mit Carboxylatgruppe zu erhalten, wurde **3b** unter Standardbedingungen mit 4-Aminobuttersäure⁹¹ umgesetzt. Dabei ist darauf zu achten, dass bei der Aufarbeitung keine Basen zum Einsatz kommen um das Entstehen eines Carboxylat-Anions mit „Seifen-Eigenschaften“ zu verhindern.

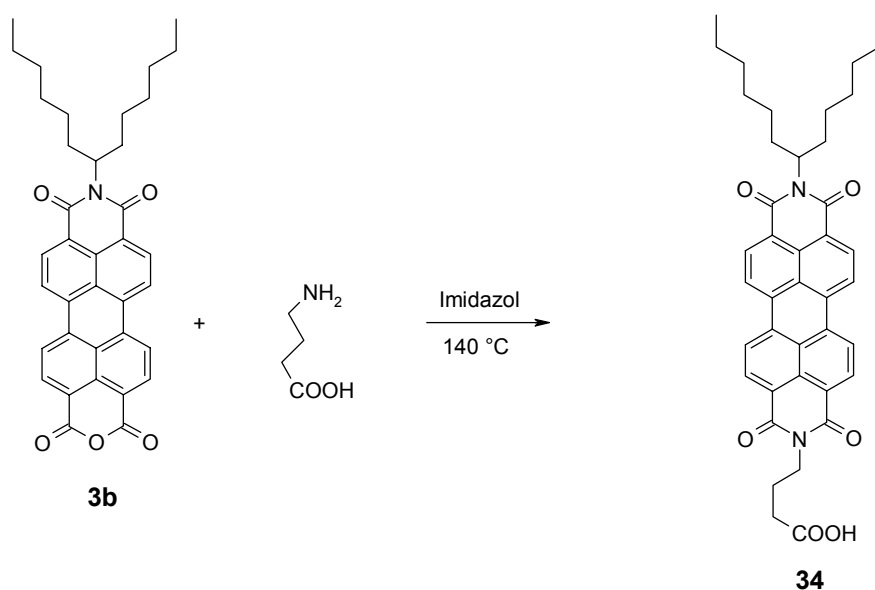


Abbildung 50: Synthese eines Perylenfarbstoffes mit Carboxylgruppe

Die Synthese von **34** gelingt nur in Ausbeuten um 30 %⁹². Auch die chromatographische Reinigung erweist sich als schwierig. Es müssen sehr polare Laufmittel verwendet werden um das Produkt zu eluieren. Trotzdem konnte **34** in sehr guter Reinheit erhalten werden.

34 soll nun mit dem bifunktionellen Mesogen **34a** gekoppelt werden. Wünschenswert ist dabei die Reaktion an einem phenolischen OH. Hier kann die unterschiedliche Reaktivität von DCC gegenüber aromatischen und aliphatischen Hydroxyverbindungen ausgenutzt werden. Erfahrungsgemäß reagieren aromatische Verbindungen bevorzugt mit den mit DCC aktivierten Carbonsäuren⁹³. Um einen Ester nur an einer der beiden OH-Gruppen zu generieren muss die Stöchiometrie sehr genau eingehalten werden.

Bei der Umsetzung von **34** mit **34a** erhält man zwei Produkte mit sehr ähnlichem R_f -Wert. Trotzdem ist es möglich, diese beiden Verbindungen chromatographisch zu trennen. Bei den Produkten handelt es sich um die beiden Konstitutionsisomere **35a** und **35b**.

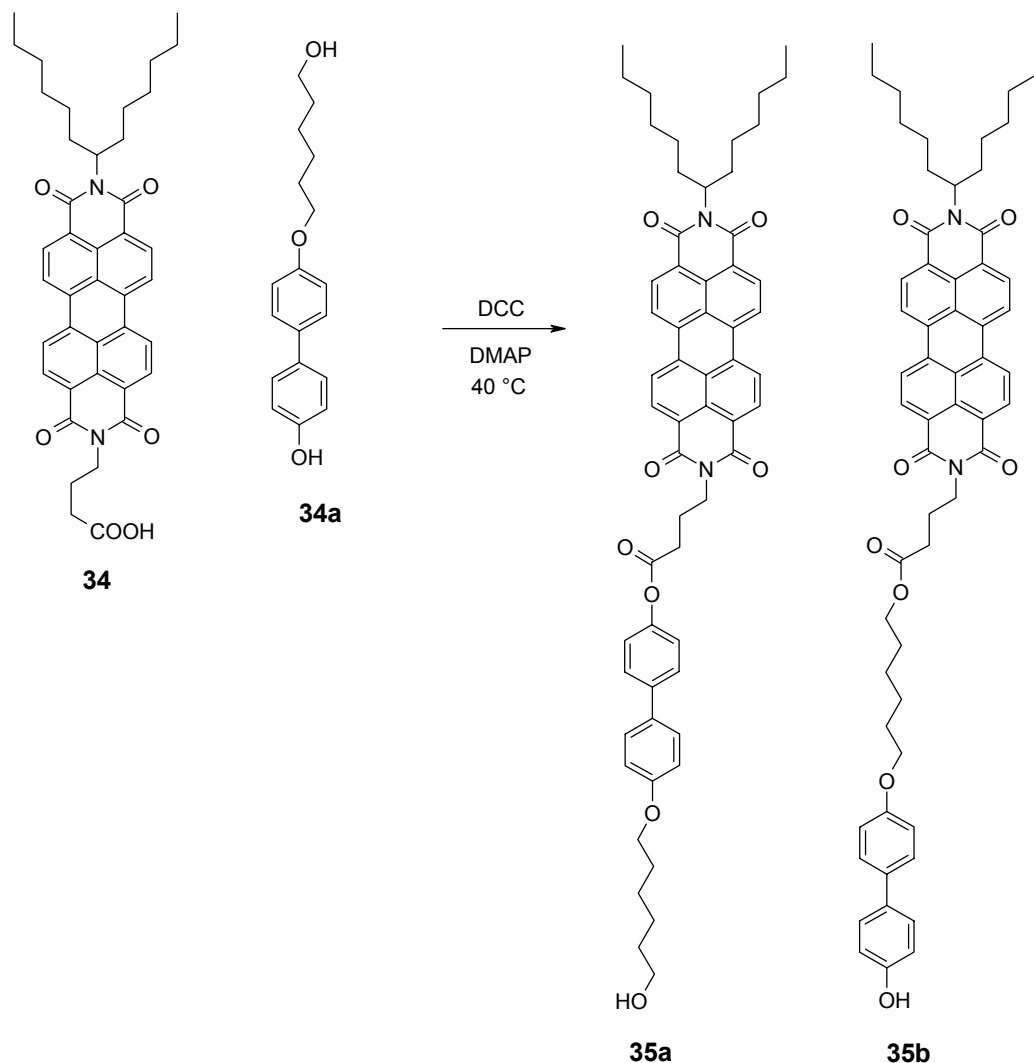


Abbildung 51: Kopplung bifunktionaler Mesogene mit DCC

In reinem Chloroform löst sich **35a** gut, **35b** mäßig. **35a** ($R_f = 0.88$) läuft in einem Lösungsmittelgemisch Chloroform / Ethanol (10 : 1) auf Kieselgel schneller als **35b** ($R_f = 0.76$), die Ausbeute von **35b** war etwa doppelt so hoch wie die von **35a**. Damit kann man davon ausgehen, dass **35a** (anhand der chromatographischen Ergebnisse) die etwas polarere Verbindung ist und wegen des Ausbeuteverhältnisses an der bevorzugten OH-Gruppe verestert wurde. Nach Auswertung verschiedener Spektren konnten die Verbindungen zugeordnet werden.

Ausschlaggebend für die Analyse war sowohl das $^1\text{H-NMR}$, das ein Signal für die CH_2OH -Gruppe bei 3.12 ppm bei **35a** lieferte, während dieses Signal bei **35b** fehlte und dafür ein Signal bei 3.99 ppm für die bei dieser Verbindung veresterte COOCH_2 -Gruppe auftrat, als auch das Auftreten einer starken Bande bei 2118 cm^{-1} im IR-Spektrum von **35a**, die nur durch die C=O -Valenzschwingung des phenolischen Esters in Kombination mit einer „ γ -

Aminosäure^{c94} erklärbar wird.

Beide Verbindungen können im weiteren Verlauf mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt werden und stehen damit zur Herstellung von Copolymeren zur Verfügung.

5.1.3 Kopplung an aliphatischer Hydroxygruppe

Bei allen Veresterungen, ob mit DCC, oder mit TFFH zeigte sich, dass ein geringer Abstand des Reaktionszentrums vom Perylengerüst die Ausbeuten erheblich reduziert. Bereits bei Einbau des C₃-Spacers (Buttersäure) konnte die Ausbeute enorm gesteigert werden. Zur Überprüfung dieser Tatsache wurde 1-Aminoheptan-6-ol in **3b** einkondensiert und mit einem Mesogen verestert.

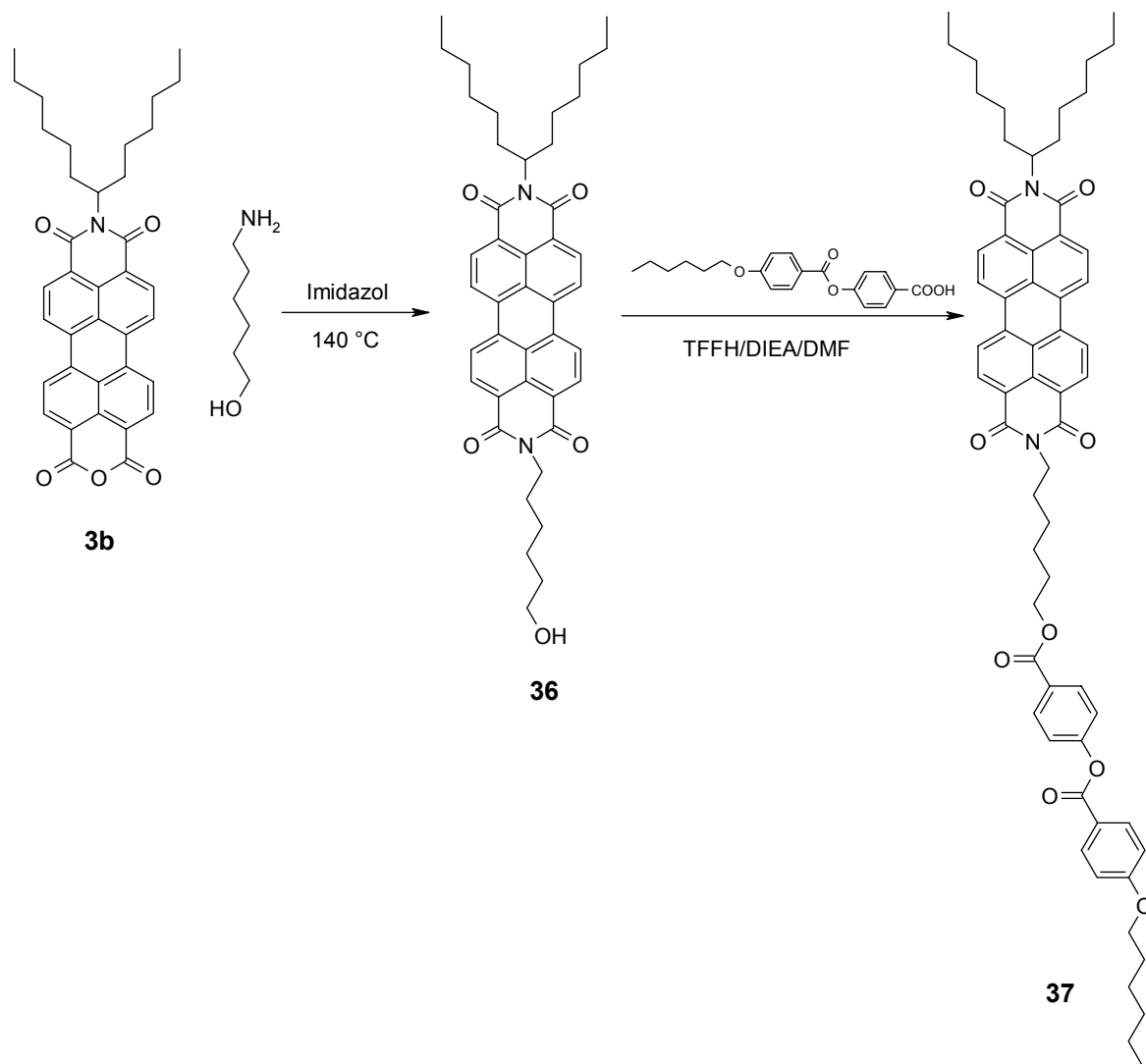


Abbildung 52: Kopplung an aliphatischer Hydroxygruppe mit TFFH

Bereits nach kurzer Reaktionszeit zeigte sich mit TLC eine rapide Abnahme des Edukts. Dies stützt die These, dass der Perylenchromophor einen erheblichen Einfluss auf die Reaktion hat. Der Grund dafür liegt entweder am stark elektronenziehenden Imidrest, oder an der großen Aggregationstendenz des Chromophors. Erst wenn die Reaktionszentren weit genug aus dem Aggregat herausragen, ist die Reaktion begünstigt.

Verbindung **37** konnte eindeutig durch ^1H NMR und Massenspektroskopie nachgewiesen werden.

5.2 Kopplung von Mesogenen mit zwei Chromophoren

5.2.1 Direkte Kondensation von Mesogenen

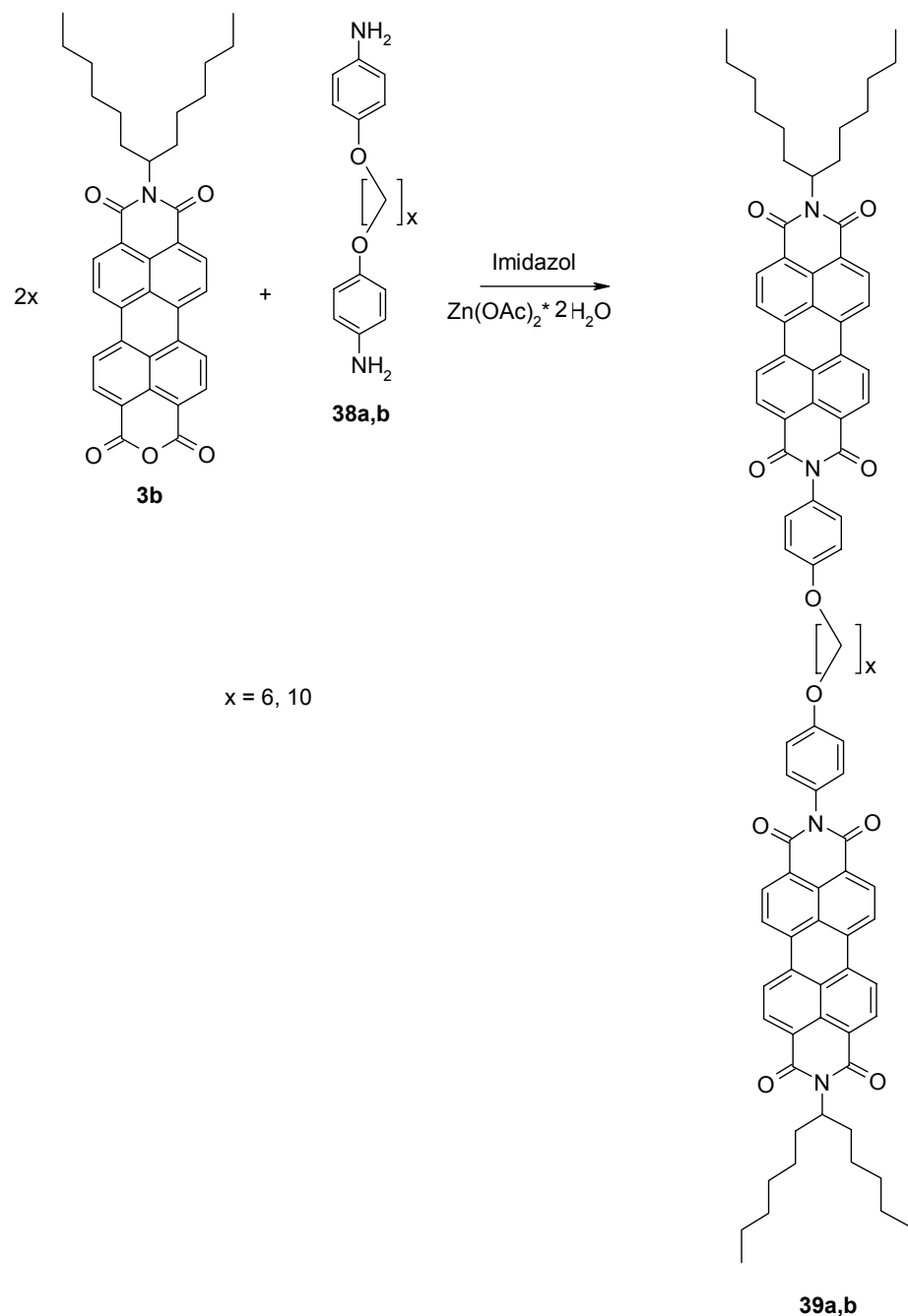


Abbildung 53: Synthese Bichromophorer Perylenfarbstoffe mit mesogener Komponente durch direkte Kondensation.

Die Mesogene **38a** und **38b** mit zwei Aminogruppen eignen sich zur Synthese von bichromophoren Farbstoffen. Die Synthese erfolgt nach Standardmethoden, d.h.

einkondensieren in **3b** bei 140 °C in Imidazol mit Zikacetatdihydrat als Katalysator. Bei beiden Produkten konnte der Molekülionenpeak (1410 u bei **39a** und 1466 u bei **39b**) nachgewiesen werden. Im ^1H NMR Spektrum sind deutlich die Signale der parasubstituierten Aromaten bei 7.08 bzw. 7.28 ppm und ein Triplett der CH_2O -Gruppe bei 4.06 ppm erkennbar.

5.2.2 Kopplung von **40** an aromatischer Hydroxygruppe mit TFFH

Analog zur Synthese der Monochromophore wurde **31** mit dem Mesogen **40** zum Bichromophor **41** umgesetzt. Auch hier ist die Ausbeute mit 20 % eher gering.

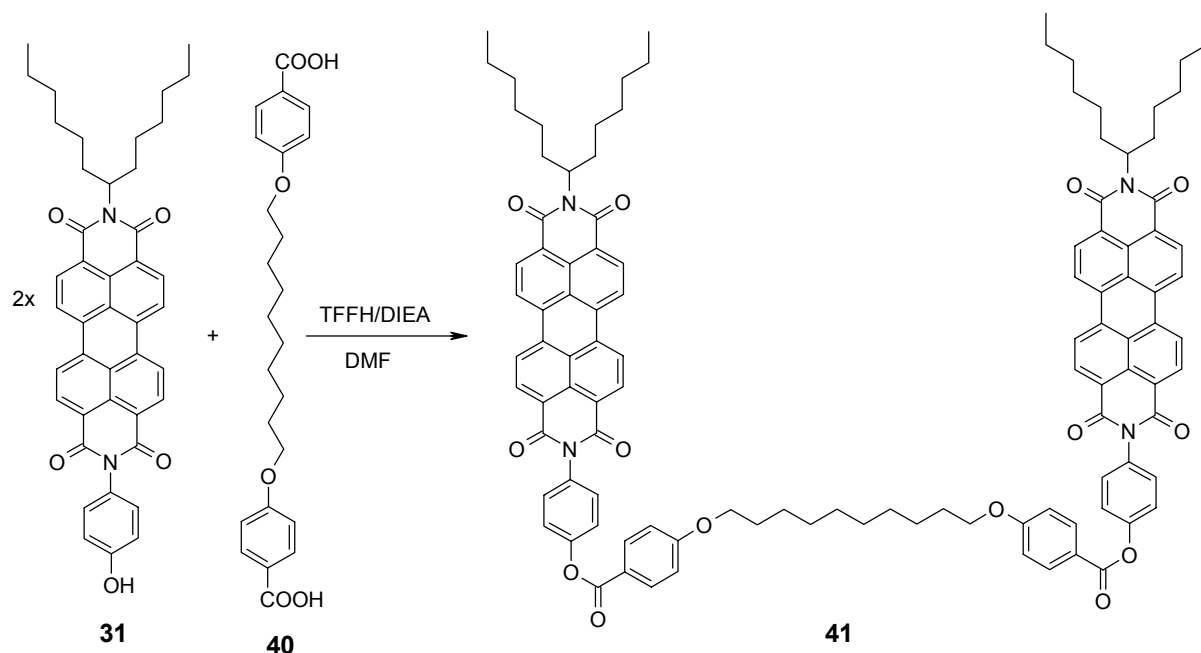


Abbildung 54: Synthese einer bichromophoren Verbindung mit mesogener Komponente durch Veresterung mit TFFH

Auf Grund der hohen Molekülmasse von 1707 u reichten die herkömmlichen Ionisationsmethoden wie Elektronenstoßionisation (EI) oder Fast Atom Bombardment (FAB) nicht aus um den Molekülionenpeak zu detektieren. Dies gelang hier durch die direkte chemische Ionisation (DCI). Mit dieser Methode konnte der $[\text{M}^+]$ -Peak eindeutig nachgewiesen werden.

Im ^1H NMR Spektrum von **41** erkennt man ein Triplett bei 4.06 ppm für die $\text{CH}_2\text{-O}$ Gruppe (68.7 ppm in ^{13}C NMR). Die Dubletts der parasubstituierten aromatischen Protonen erscheinen bei 7.00, 7.42, 7.45 und 8.18 ppm. Obwohl die Verbindung bei Tageslicht eine kräftige leuchtende Farbe besitzt, zeigt sie bei Bestrahlung mit UV Licht keine Festkörperfluoreszenz.

6 Synthese von Perylenderivaten mit reaktiven Doppelbindungen

6.1 Synthese von *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminozimtsäure

Bei der Kopplung von 4-Aminozimtsäure mit **3b** muss im Gegensatz zu Kondensationen mit anderen Aminien die Reaktion bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden um eine CO_2 -Abspaltung zu vermeiden. Bleibt man bei der Standardtemperatur von 140 °C zeigt sich eine interessante Reaktion. Erstaunlicherweise decarboxyliert die Verbindung bereits bei der Reaktionstemperatur von 140 °C. Normalerweise findet die CO_2 Abspaltung bei Zimtsäurederivaten erst bei ca. 180-200 °C statt⁹⁵. Möglicherweise ist der stark elektronenziehende Imidrest für die Herabsetzung der Decarboxylierungstemperatur verantwortlich. Somit konnte **43b** bereits in einer Stufe in Ausbeuten von 60 % erhalten werden.

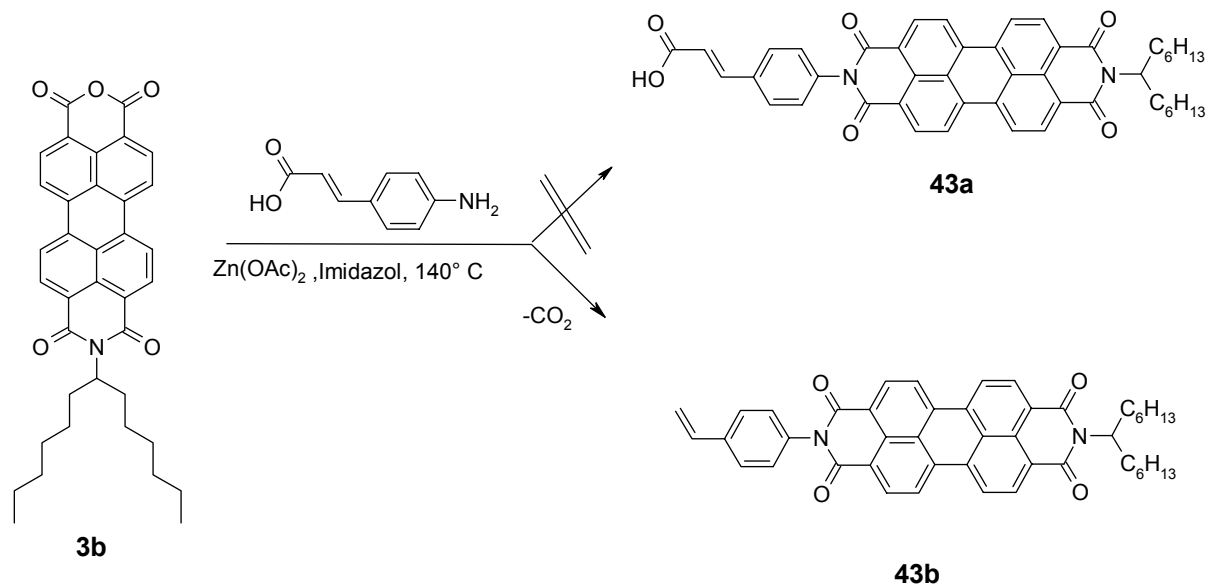


Abbildung 55: Synthese von *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminozimtsäure

Auffallend ist, dass das Rohprodukt „verschmort“ riecht. Bei der Reinigung über Al_2O_3 eluiert **43b** als erste Fraktion als orange fluoreszierendes Produkt. Das Edukt bleibt vollständig am Startpunkt hängen. **43b** wurde durch Massen-, sowie NMR-Spektroskopie identifiziert. **43a** erhält man, wenn man die Reaktion bei einer Temperatur von 100-120 °C durchführt.

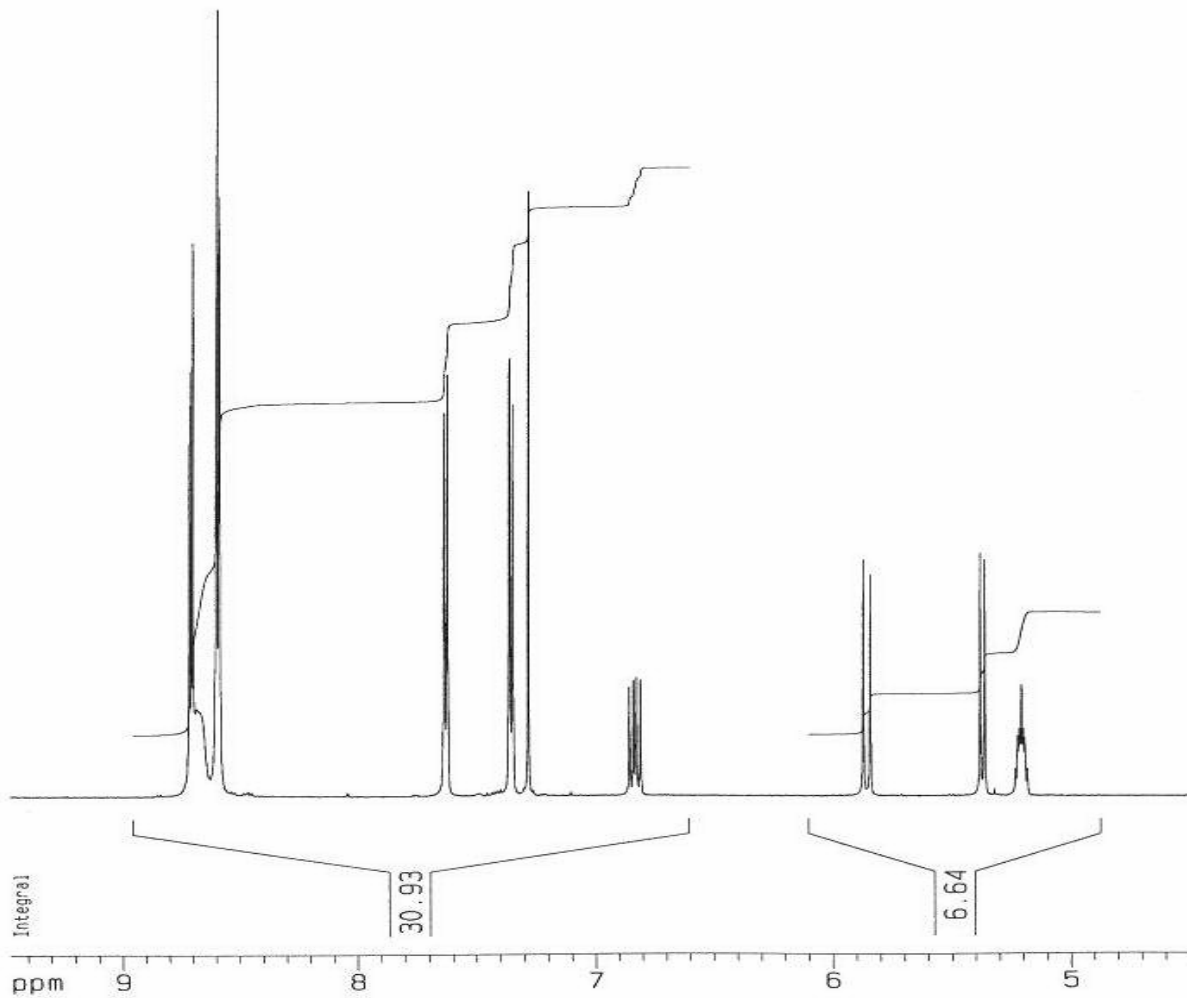


Abbildung 56: ^1H NMR von **43b**

Im ^1H -NMR-Spektrum von **43b** sind die typischen Perylensignale zu erkennen. Des Weiteren findet man zusätzlich bei 7.3 und 7.6 ppm die Signale des *para*-substituierten Aromaten des Styrol-Strukturelements. Bei 6.8 ppm ist das Dublett vom Dublett des einzelnen olefinischen Protons zu erkennen und bei 5.8 bzw. 5.3 ppm die Dubletts der beiden terminalen olefinischen Protonen. Wie zu erwarten findet sich kein Signal zwischen 9 und 13 ppm, welches auf eine Carbonsäure hinweisen würde.

6.2 Synthese von *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminostyrol

Zum Vergleich wurde 4-Aminostyrol in **3b** einkondensiert und liefert die gleiche Verbindung **43b** in ca. 65 % Ausbeute. Die Reaktion konnte hier standardmäßig bei 140 °C durchgeführt werden.

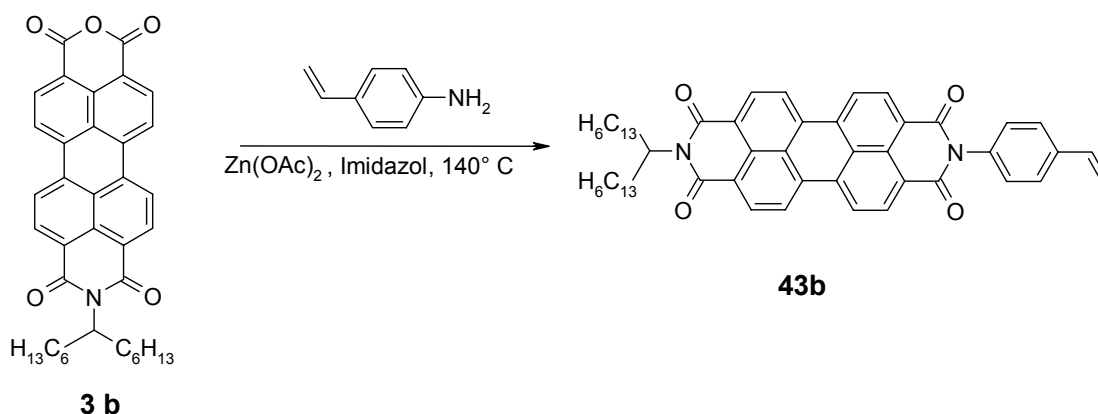


Abbildung 57: Synthese von *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminostyrol

Durch NMR- und Massenspektroskopie konnte verifiziert werden, dass die Produkte beider Synthesewege identisch sind.

Da zwei Synthesewege für **43b** zur Verfügung stehen, ist zu prüfen, welcher günstiger ist. Der synthetische Aufwand sowie die Reinigung sind bei beiden Verfahren die gleichen. Jedoch sind die Edukte unterschiedlich teuer. Fünf Gramm 4-Aminozimtsäure mit einer Reinheit von >97 % sind bereits für 15 € im Handel erhältlich, wohingegen fünf Gramm 4-Aminostyrol mit einer Reinheit von lediglich >90 % etwa 70 € kosten. Ausschlaggebend sind hierbei die erzielten Ausbeuten. Bei der Strategie ausgehend von 4-Aminozimtsäure erhält man 63 % reines Produkt, bei der Synthese über 4-Aminostyrol 65 %. Das bedeutet, dass der Syntheseweg über die Decarboxylierung der Carbonsäure wesentlich günstiger ist als die direkte Darstellung über 4-Aminostyrol.

6.3 Synthese von *N*-(1-hexyl-heptyl)-*N'*-(6-(2-methylacrylsäure)hexylester)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

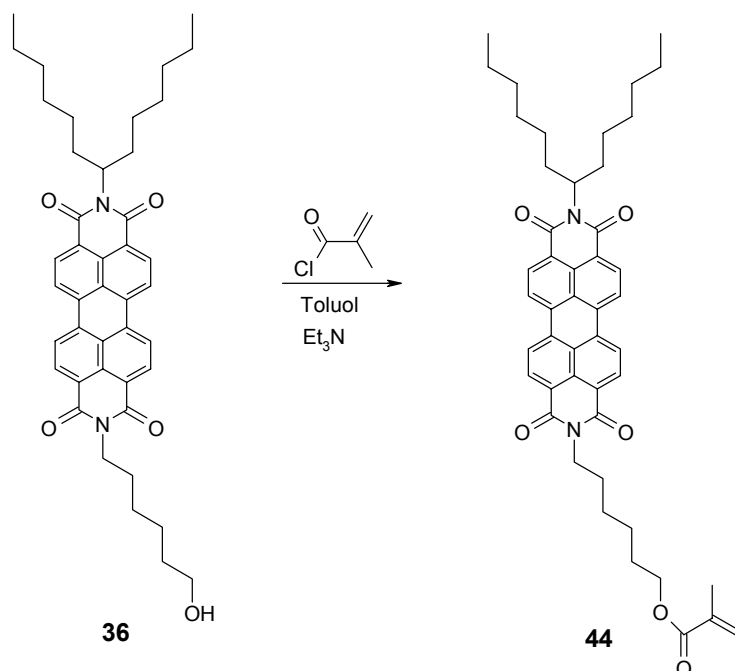


Abbildung 58: Synthese von *N*-(1-hexyl-heptyl)-*N'*-(6-(2-methylacrylsäure)hexylester)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Die Veresterung gelingt durch die Umsetzung von **36** mit Methylacrylsäurechlorid in absolutem Toluol und Triethylamin. Beim Zutropfen des Säurechlorids lässt sich eine geringe, kurzzeitige Rauchentwicklung an der Eintropfstelle beobachten. Die Reaktion verläuft aber bei Weitem nicht so heftig wie erwartet und hängt stark von der Qualität des Carbonsäurechlorids ab, das rasch altert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird zu der roten Reaktionslösung ein weiteres Äquivalent des Säurechlorids gegeben und der Überschuss des Säurechlorids damit auf 2.3 Äquivalente erhöht um einen möglichst hohen Umsatz von **36** zu gewährleisten. Man erhält **44** als violetten, glänzenden Feststoff in einer guten Ausbeute von 60 %.

6.4 Synthese von *N*-(1-Butyl-pentyl)-*N'*-(6-(2-methylacrylsäure)hexylester)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Der bei 6.3 verwendete Hexyl-heptylrest ist für den Einsatz in LCP's möglicherweise sterisch zu anspruchsvoll. Um einen möglichst hohen Ordnungsgrad zu erreichen wurde dieser gegen einen Butyl-pentylrest ausgetauscht. Beim längerkettigen Rest zeigte sich, dass dieser zum Verlust der smektischen Phase führt und eine nematische Phase ausgebildet wird.

Die Umsetzung erfolgt wie in Kapitel 6.3 und liefert in guten Ausbeuten **46**.

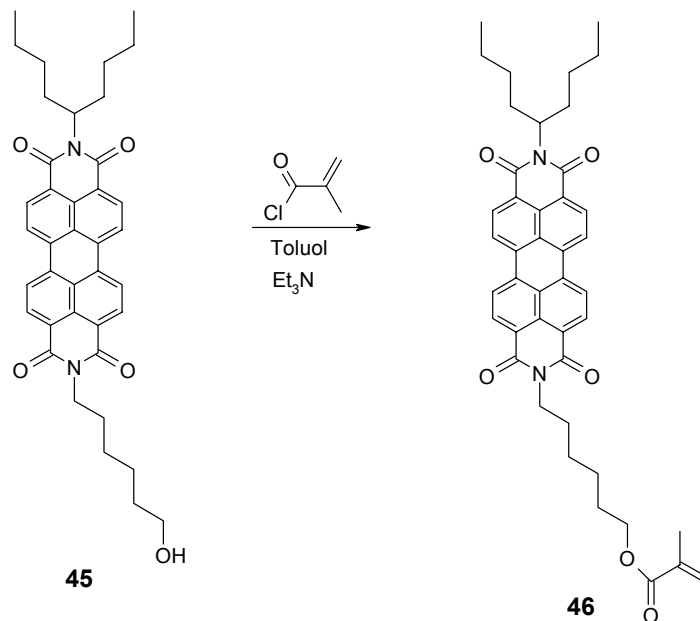


Abbildung 59: Synthese von *N*-(1-Butyl-pentyl)-*N'*-(6-(2-methylacrylsäure)hexylester)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

6.5 Synthese von *N,N'*-Bis-(hexan-6-ol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Analog zur Synthese von **44** wird hier die symmetrische Substitution des Perylenbisanhydrides mit 1-Aminohexan-6-ol versucht.

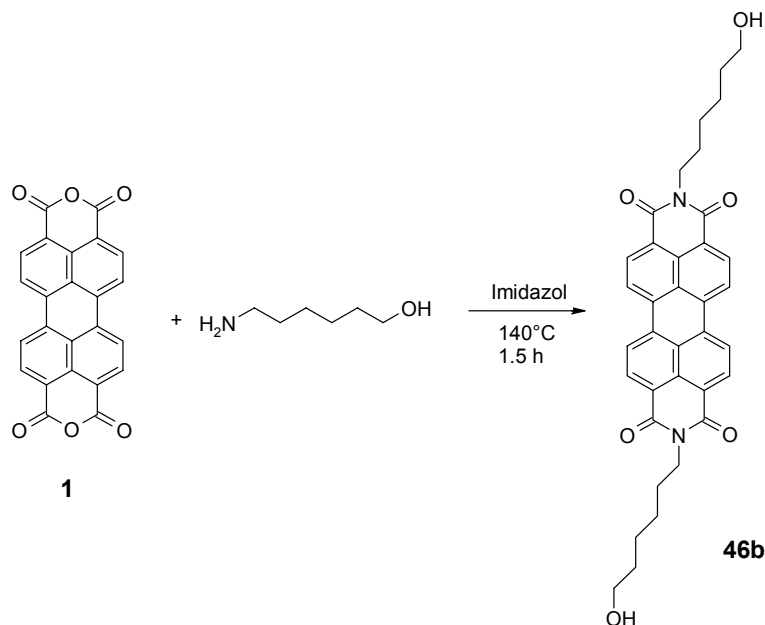


Abbildung 60: Synthese von *N,N'*-Bis-(hexan-6-ol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Die Kondensation von 6-Aminohexanol läuft analog zur Synthese von **44** und wird mit einem Überschuss des Amins in einer Imidazolschmelze durchgeführt. Das Rohprodukt zeigt allerdings hier nicht die typische Farbe der überwiegenden Zahl der Perylenbis(dicarboximide), sondern ist tief schwarz. Sämtliche Versuche **46b** zu reinigen schlugen fehl, da der schwarze Feststoff in keinem Lösungsmittel löslich ist. Auch eine versuchte heiß-Extraktion mit Chloroform führte zu keinem brauchbaren Ergebnis. Trotzdem konnte im Massenspektrum der Molekülionenpeak detektiert werden. Die Verbindung konnte nicht weiter umgesetzt werden. Der Grund hierfür liegt in der Schwerlöslichkeit von **46b**.

7 Perylenderivate mit Metallglanz

7.1 Darstellung von *N,N'*-Bis-(2-methyl-2-propyl-1-pentanol)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid)

49c soll nach Veresterung mit Methacrylsäurechlorid als Quervernetzungseinheit bei Copolymeren dienen. Die Synthese gelingt leicht durch Kondensation des entsprechenden Aminoalkohols mit Perylenbisanhydrid **1**.

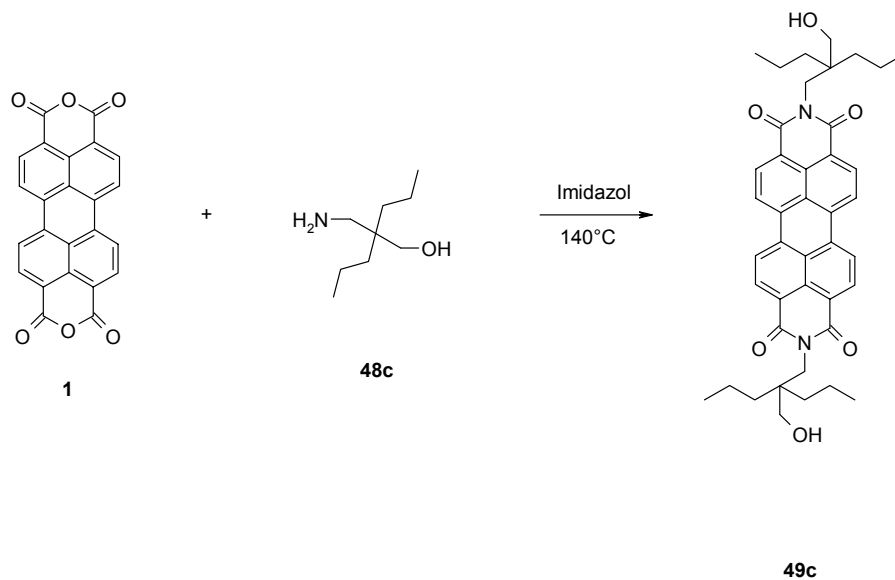


Abbildung 61: Darstellung von *N,N'*-Bis-(2-methyl-2-propyl-1-pentanol)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) **49c**

Als Substituent dient in diesem Fall 2-(aminomethyl)-2-propyl-1-pentanol **48c**, welches durch eine zweistufige Synthese erhalten werden kann⁹⁶.

Ausgehend von Cyanessigsäuremethylester kann durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten 1-Brompropan in Gegenwart einer Base, der zweifach substituierte Cyanessigsäuremethylester erhalten werden, welcher sich durch Destillation reinigen lässt.

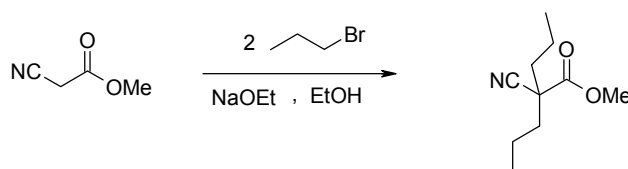


Abbildung 62: Synthese von Dipropyl-cyanoessigsäuremethylester

Anschließend kann durch Reduktion mit LiAlH_4 das gewünschte 2-(aminomethyl)-2-propyl-1-pentanol dargestellt werden, welches ebenfalls durch Destillation von Unreinheiten befreit wird.

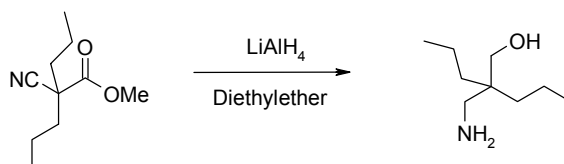


Abbildung 63: Reduktion zum Aminoalkohol

Auf diese Weise lassen sich Aminoalkohole mit unterschiedlichen Seitenketten synthetisieren, z. B. durch Einsatz von Brombutan oder Brompentan.

Der Farbstoff **49c** zeigt einen interessanten orange-metallischen Glanz, ist jedoch nahezu unlöslich und entzieht sich somit einer chromatographischen Reinigung. Die Reinigung erfolgt deshalb über eine Hülsen-Extraktion. Danach konnte die Struktur durch IR- und Massenspektroskopie bestätigt werden.

Versuche einer Veresterung mit Methacrylsäurechlorid scheiterten an der Schwerlöslichkeit der Verbindung.

Die Kopplung wurde nun ebenfalls mit Methyl-, Ethyl-, Butyl- und Pentyl-Seitenketten durchgeführt um zu sehen ob ein Zusammenhang zwischen der Länge der Alkylkette und dem Metallglanz besteht. Die Verbindung mit der kurzen Methylseitenkette ist bereits Literaturbekannt⁹⁷. Dabei handelt es sich um ein Rotpigment, das keinerlei Metallglanz zeigt. Bei der Synthese der Substituenten kann, alternativ zur Verwendung von Alkoholat, als Base Kaliumcarbonat in DMF verwendet werden, was die Reaktionszeit auf drei Stunden verkürzt und die Aufarbeitung erleichtert. Die Reduktion wird wiederum mit LiAlH_4 durchgeführt.

II. Theoretischer Teil

Alle Teilschritte der Umsetzungen laufen mit befriedigenden Ausbeuten ab. Zur Reinigung der Endprodukte kann jedoch wegen der geringen Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln kein chromatographisches Verfahren oder Umkristallisation angewendet werden. Als beste Methode hat sich kochen in 10 proz. K_2CO_3 -Lösung erwiesen, wobei unverbrauchtes Edukt in Lösung gebracht wird. Mit der Länge der Alkylketten verbessert sich die Löslichkeit zwar sukzessive, ist jedoch immer noch sehr gering. Spektroskopisch konnten die Endprodukte aus demselben Grund nur durch IR- und Massen-Spektroskopie charakterisiert werden.

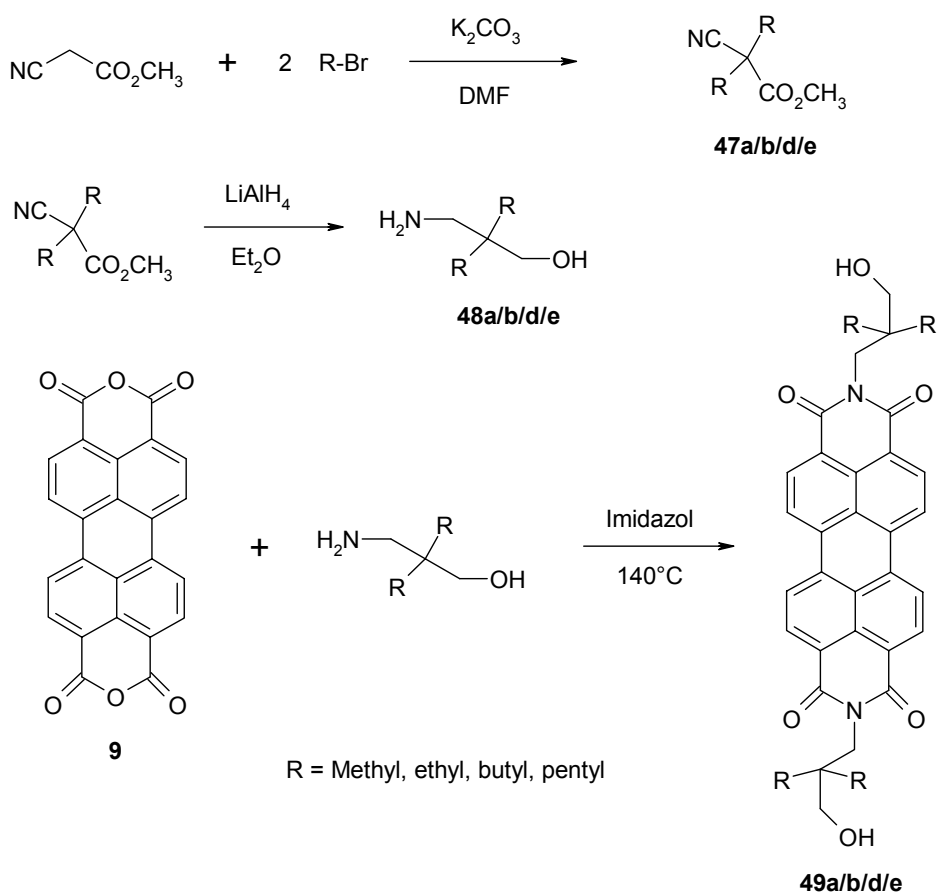


Abbildung 64: Darstellung von weiteren Perylen-3,4;9,10-bis(dicarboximiden) mit verzweigter Seitenkette

Es konnten alle geplanten Derivate hergestellt werden. Der zu untersuchende metallische Glanz zeigte sich bei Propyl-, Butyl- und Pentyl- als Alkylrest (**49c-e**), wobei er beim Propylrest am stärksten ausgebildet ist und danach wieder sinkt. **49a** ist ein Literaturbekanntes rotes Pigment⁹⁷.

Um zu überprüfen, ob der Metallglanz von der Dichte der Farbstoffe abhängt, wurde diese mit einem Pyknometer bestimmt. Hier zeigte sich keine Anomalie. Die Dichte steigt linear mit der Länge der Alkyl Seitenkette.

Zur Messung von Transmissions- und Reflexionsspektren wurden Objektträger mit den Farbstoffen beschickt und mit transparentem Klebefilm fixiert. Mit **49c** wurde zusätzlich eine Glasplatte beschichtet, um eine Art Lack zu erhalten. Die Messungen wurden mit einem Varian Cary 500 Spektrophotometer mit einer 150 mm Labsphere Kugel durchgeführt⁹⁸.

Man erkennt deutlich die zusätzlichen Banden im Bereich von 525 nm und 575 nm. Diese sind beim Propylrest am stärksten ausgeprägt und auch beim Butyl- und Pentylrest mit etwas geringerer Intensität vorhanden. Die beiden Rotpigmente mit Methyl- und Ethyl-Seitenkette zeigen diese Banden nicht bis kaum.

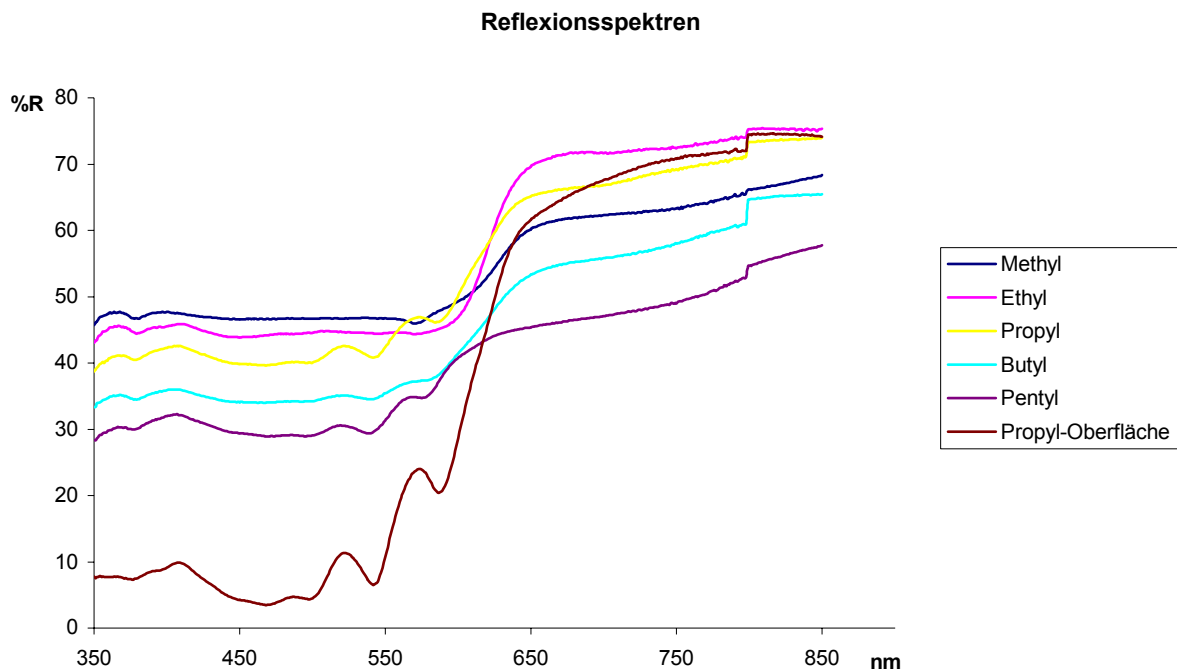


Abbildung 65: Reflexionsspektren von **49a-e**

7.2 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(2-methyl-2-propyl-1-pentanol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Unter Standardbedingungen wird der Aminoalkohol **48c** in **3b** einkondensiert um den unsymmetrisch substituierten Farbstoff **50** zu erhalten. Es ist kaum möglich diesen roten, in Lösung fluoreszierenden Farbstoff durch Chromatographie über Kieselgel zu reinigen. Bei der Verwendung von Al₂O₃ bleibt das Edukt jedoch Komplet auf der Säule zurück und als erste Fraktion eluiert **50**.

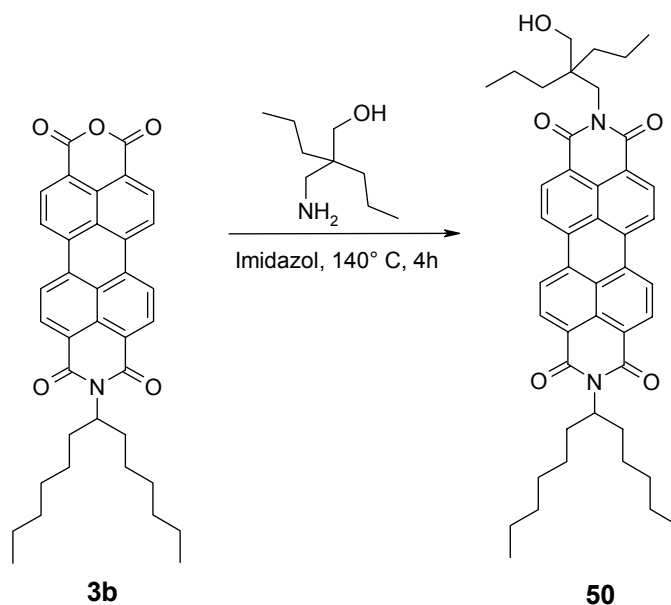


Abbildung 66: Kondensation von 2-(aminomethyl)-2-propyl-pentanol

50 ist, wie erwartet, gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Seine Identität wurde durch NMR-, Massen und IR-Spektroskopie bestätigt.

8 Synthese von Perylenfarbstoffen mit mesogener Baugruppe und reaktiver Doppelbindung

8.1 Darstellung von *N*-[4-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy und hexyloxy)-phenylcarbonyloxy]phenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid

Zwei der zur Verfügung gestellten Mesogene lagen bereits als Methacrylsäureester vor und wurden analog zu den vorangegangenen Reaktionen mit TFFH umgesetzt. Die Ausbeuten der Veresterung am Phenolderivat sind wie in den anderen Beispielen gezeigt mäßig.

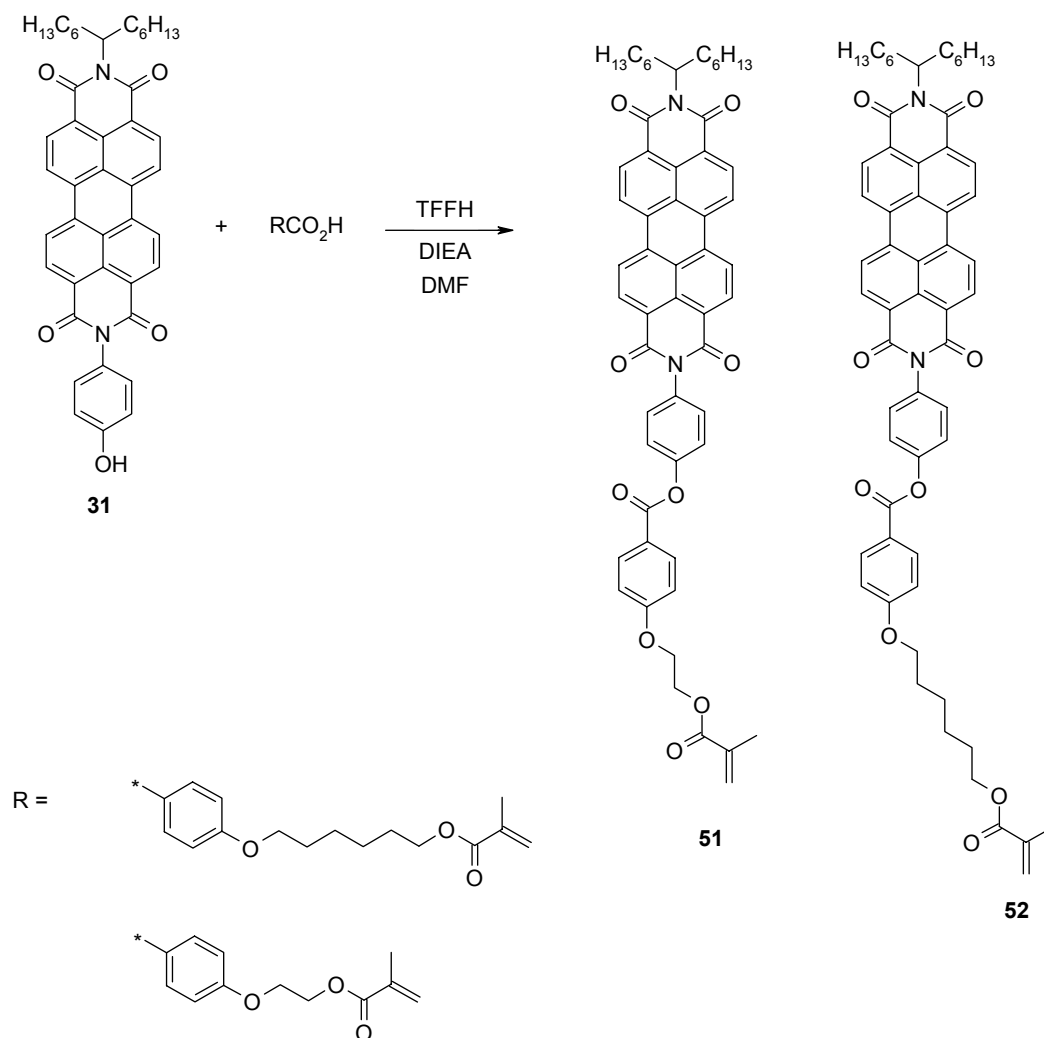


Abbildung 67: Synthese von Perylenfarbstoffen mit mesogener Komponente und reaktiver Doppelbindung

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren der beiden Verbindungen **51** und **52** sieht man die geminale Kopplung der beiden Protonen an der endständigen Doppelbindung (Dubletts bei 5.62 und 6.17 ppm bei **51** bzw. bei 5.56 und 6.11 ppm bei **52**). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sieht man die O-CH₂-Gruppen tieffeldverschoben bei 63.2 und 66.6 ppm bei **51** bzw. 65.0 und 68.5 ppm bei **52**.

9 Darstellung von Perylen-Copolymeren

Neben der Anwendung im Bereich der LCP's kommt Copolymeren aus z.B. Styrol mit Fluoreszenzfarbstoffen eine interessante Anwendungsmöglichkeit im Bereich der nicht-linearen Optik (*NLO*) zu. Ein wichtiger nicht-linear optischer Effekt ist die Frequenzverdopplung, die unter anderem bei der Erzeugung von grünem Laserlicht aus Nd:YVO₄-Lasern angewendet wird. Mittlerweile sind eine Reihe von Materialien bekannt, welche NLO-Effekte zeigen. Häufig sind dies organische Kristalle aus chromophoren Systemen. Damit eine Verbindung NLO-aktiv ist, darf sie nicht zentrosymmetrisch sein. Im Allgemeinen sind aber chromophorendotierte Polymere aufgrund ihrer Gestalt als statistisches Knäuel im Mittel zentrosymmetrisch. Durch Erwärmen des Polymers über die Glastemperatur und Anlegen eines elektrischen Feldes lässt sich erreichen, dass sich die Chromophore im Feld ausrichten und dadurch die Zentrosymmetrie aufgehoben wird. In diesem Fall spricht man von einem gepolten, funktionalisierten Polymer. Kühlt man das gepolte Polymer wieder ab, so werden die Chromophore in ihrer Lage fixiert und zeigen nicht-lineare optische Eigenschaften. Da dieser Zustand höherer Ordnung jedoch kinetisch labil ist, relaxieren die Chromophore langsam wieder und der Effekt klingt ab. Durch zusätzliche Vernetzung des Polymers werden die Ketten am Relaxieren gehindert und die Eigenschaft der Frequenzverdopplung hält länger an. Mit zunehmender Vernetzung nehmen jedoch wichtige optische Eigenschaften wie die Lichtdurchlässigkeit ab.

Gegenüber den typischen organischen Einkristallen haben solche makromolekulare Anordnungen den Vorteil einer erhöhten mechanischen und strukturellen Stabilität sowie eine größere optische Durchlässigkeit. Auch die Verarbeitung ist wesentlich einfacher. Diese Eigenschaften prädestinieren derartige Materialien für die Herstellung photonischer Hochleistungselemente für optische Signalverarbeitung, Telekommunikation und Datenspeicherung⁹⁹.

9.1 Synthese eines Perylen-Styrol/Styrol Copolymers COP1

Frisch destilliertem Styrol wird eine geringe Menge **43b** zugefügt. Die zugesetzte Menge sollte in einer Größenordnung um 10 Mol % liegen um eine optisch erkennbare Extinktion des Polymers zu erreichen. Dem Gemisch wird AIBN als Starter zugesetzt. Es wird aber nur eine geringe Menge zugegeben um eine möglichst hohe Kettenlänge des Polymers zu erhalten.

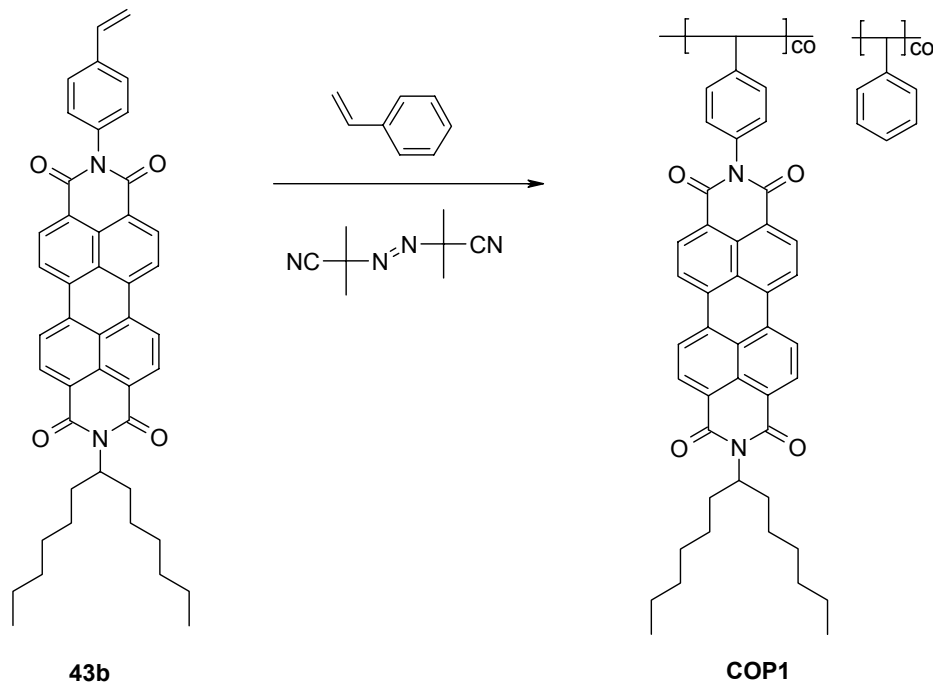


Abbildung 68: Darstellung des Copolymers COP1

Man erhält nach dreifachem Umfällen aus Toluol, durch Fällen mit Methanol, ein orangefarbenes Polymer. Es zeigt unter UV-Licht eine starke, gelbe Fluoreszenz. Nachfolgend werden durch Viskositätsmessungen und durch UV/Vis-Spektroskopie die Kettenlänge sowie der Dotierungsgrad bestimmt.

Bei der UV/Vis-Spektroskopie geht man davon aus das der Chromophor einen Extinktionskoeffizienten ϵ von 89000 besitzt. Über das Lambert- Beersche Gesetz

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

konnte nun durch Einwiegen des Polymers und Messung der Absorption, die Dotierung des Polymers errechnet werden.

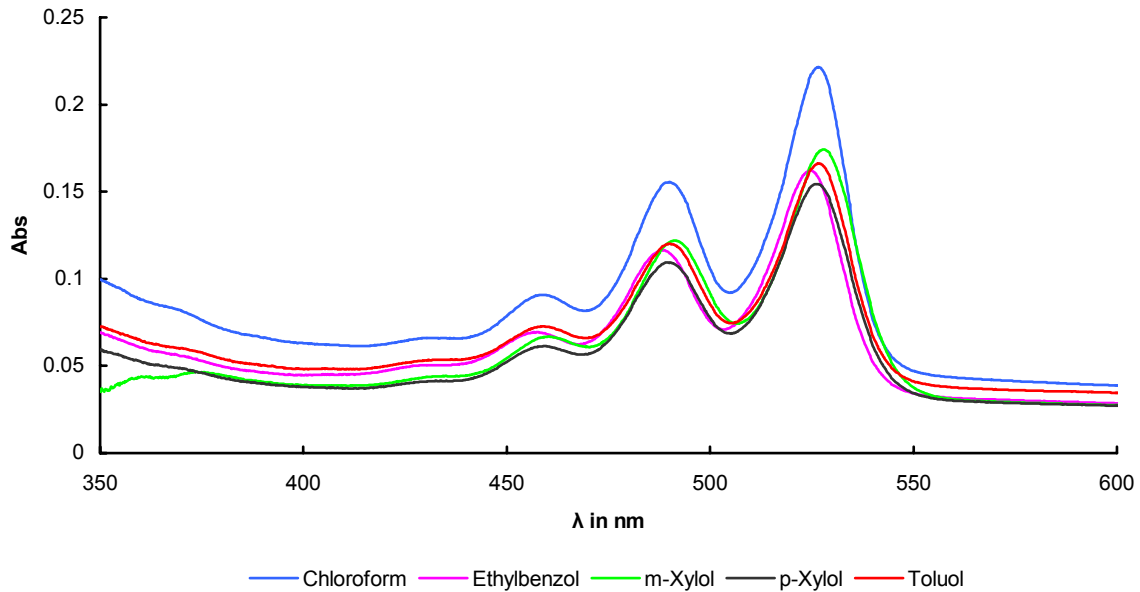


Abbildung 69: UV/Vis-Spektren des Copolymers in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Wellenlänge [nm]/Intensität [%]	Wellenlänge [nm]/Intensität [%]	Wellenlänge [nm]/Intensität [%]	Quantenausbeute
Chloroform	526.61/100	490.0/70.1	458.6/41.1	63%
Toluol	526.61/100	489.8/72.2	458.8/43.7	77%
Ethylbenzol	524.81/100	488.0/71.8	457.2/42.8	67%
m-Xylol	527.61/100	491.4/70.1	460.2/38.4	70%
p-Xylol	526.21/100	489.8/70.1	459.4/39.7	69%

Tabelle 5: Auswertung der UV/Vis-Spektren des Polymers.
Konzentration: 0.59 g in 10 ml. Küvettenlänge 1 cm.

Die Spektren zeigen zunächst die typische Struktur von Perylenabsorptionsspektren. Zu erkennen sind drei elektronische Übergänge in das jeweils nächste Schwingungsniveau. Im Gegensatz zu Spektren von Monomeren zeigt sich hier aber auch eine Bande im UV-Bereich bei 350 nm, die von der UV-Anregung des Styrol Polymers hervorgerufen wird.

Des Weiteren zeigen sich Unterschiede bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel. Während bei Verwendung von CHCl_3 die Absorption noch am höchsten ist, fällt sie stetig ab,

je mehr die Lösungsmittelmoleküle den Polymerbausteinen ähneln. Dies ist besonders auffällig unter 400 nm.

Die Viskositätsmessungen zur Bestimmung des Molekulargewichts wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführt und nach dem Hagen-Poiseuillschen-Gesetz ausgewertet.

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p \Delta t}{8l\Delta V}$$

Hier können alle Variablen zu einer Viskosimeterkonstante K zusammengefasst werden.

$$\eta = K\Delta t$$

Aus der Viskosität der Lösung und des Lösungsmittels lässt sich die spezifische Viskosität η_{sp} bestimmen über welche man den Staudinger-Index der betreffenden Lösung ermitteln kann. Der Staudinger Index ist ein Maß für das Gewichtsmittel eines Polymers.

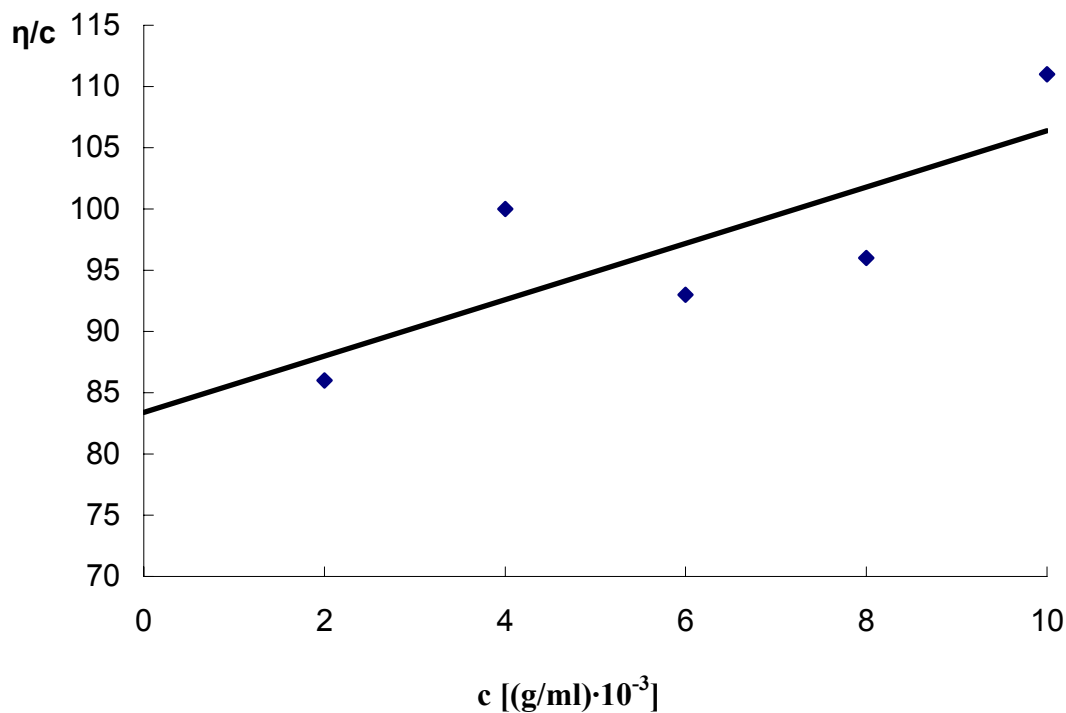


Abbildung 70: Messreihe zur Molekülmassenbestimmung des Polymers

Für das hergestellte Polymer ergibt sich eine Molmasse von ca. 239000 g/mol und eine Konzentration an Chromophor von $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

9.2 Synthese und Verdünnungsreihe eines Copolymers aus Styrol und *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

Die Copolymerisation von Styrol mit **43b** liefert ein polystyrolartiges Polymer, welches aufgrund der eingebauten Peryleneinheiten fluoresziert. Der tatsächliche Einbau des Farbstoffmoleküls in das Polymergerüst wurde mittels TLC belegt. Es wurde eine Verdünnungsreihe präpariert, wobei das Gesamtvolumen konstant gehalten wurde und die Konzentration von **43b** jeweils halbiert wurde. Auf diese Weise erhält man Polymere deren Farbe konzentrationsabhängig von stark Orange bis Farblos reicht. Die Farbstoffkonzentrationen wurden aus den UV/VIS-Spektren bestimmt. Tabelle 6 fasst die Monomerenkonzentration in den Polymeren zusammen.

Lfd. Nr.	Einwaage [mg]	Absorption	c [mol/l]	c(Styrol) [mmol/g]	c [mol/g]
1	301	1.58	18.6 μ	9.59	1.24 μ
2	329	7.04 $\times 10^{-1}$	8.28 μ	9.60	505 n
3	316	3.13. $\times 10^{-1}$	3.68 μ	9.60	233 n
4	299	1.39 $\times 10^{-1}$	1.64 μ	9.60	110 n
5	345	7.06 $\times 10^{-2}$	830 n	9.60	48.1 n
6	330	8.26 $\times 10^{-2}$	972 n	9.60	58.8 n
7	314	1.81 $\times 10^{-2}$	213 n	9.60	13.6 n
8	637	1.19 $\times 10^{-2}$	140 n	9.60	4.38 n
9	510	3.37 $\times 10^{-3}$	39.7 n	9.60	1.55 n

Tabelle 6: Monomerenkonzentration in den Polymeren

II. Theoretischer Teil

Lfd. Nr.	M_n	M_w	MP
1	665138	1019754	891251
2	710754	1077965	950010
3	804964	1214664	1108673
4	813256	1247674	2108935
5	762763	1190736	1030008
6	787930	1208712	1952073
7	841055	1249174	2087546
8	821109	1250777	2150845
9	792452	1208690	2012959
10	748861	1146797	1020061
11	729508	1098991	971881
12	725442	1090896	964579
13	754889	1144626	1016766
14	760916	1146915	1012152
15	759068	1133278	1004577
16	723485	1085895	971944
17	724310	1078352	958306
18	692162	1042971	930657
19	668774	1027368	913749

Tabelle 7: Mittlere Molekulargewichte; M_n = Zahlenmittel, M_w = Gewichtsmittel, MP Molekulargewicht am Peakmaximum;

Die aus der Verdünnungsreihe experimentell bestimmten r-Parameter des Systems M_1 : Styrol, M_2 : **43b** betragen: $r_1=1.3664\pm 5.9\times 10^{-3}$, $r_2=9953.1\pm 4553.9$. Die mittleren Molekulargewichte der Proben wurden durch Gelpermeationschromatographie mit UV-Detektor bestimmt und sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die erhaltenen Kunststoffe sind teilweise transparent und spröde bis hart.

In einem zweiten Versuch ist es gelungen, das Perylenderivat **43b** mit Methylmethacrylat zu copolymerisieren. Die erfolgreiche Copolymerisation wurde per Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen. Auch die intensive orange Farbe und Fluoreszenz des fertigen Polymers zeigt an, dass der Farbstoff in die Polymerkette eingebaut wurde.

Ein weiteres Copolymer konnte aus **43b**, Styrol und Divinylbenzol dargestellt werden. Durch das bifunktionelle Monomer Divinylbenzol zeigt es die typischen Eigenschaften eines vernetzten Copolymers wie Unlöslichkeit und enorme Härte.

Wie bereits Eingangs beschrieben, wurde eine Verdünnungsreihe des Copolymers aus Styrol und **43b** präpariert. Dabei galt es unter anderem, zu überprüfen, ob das Perylenderivat tatsächlich kovalent in das Polymer eingebaut wurde, oder lediglich gelöst in Styrol vorliegt. Der Einbau in die Polymerkette konnte durch zwei Tatsachen belegt werden. Zum einen wurde bei der Aufarbeitung das Polymer mehrfach in Toluol gelöst und durch Zugabe von Methanol wieder ausgefällt. Hierbei war die überstehende Lösung spätestens nach dem dritten Umfällen farblos, wohingegen das Polymer weiterhin gefärbt war. Hieraus ist zu schließen, dass das Perylenderivat zwar nicht quantitativ aber doch zu einem großen Teil einpolymerisiert ist. Wäre der Farbstoff nicht kovalent an das Polymer gebunden, sondern würde er gelöst in den Hohlräumen der Kette vorliegen, so sollte es möglich sein, durch mehrfaches Umfällen des Polymers den Farbstoff auszuwaschen; dies gelang jedoch nicht. Ein zweiter Beweis wurde durch Dünnschichtchromatographie erhalten. Das in Chloroform gelöste Polymer wurde auf eine TLC-Platte aufgebracht, als Laufmittel diente ebenfalls Chloroform. Nach beendetem Versuch wurde der Farbstoff unter UV-Licht detektiert. Er befand sich ausschließlich im Anfangsspot. Wäre der Farbstoff nicht einpolymerisiert, so sollte er unter diesen Bedingungen auf dem DC laufen, wohingegen das Polymer am unteren Rand stehen bleibt. Zur Kontrolle wurde etwas Farbstoff ohne reaktive Doppelbindung in MMA gelöst und polymerisiert. Hier zeigte sich, dass der Farbstoff auf dem DC läuft, das Polymer jedoch am Startpunkt hängen bleibt. Mit diesem Versuch konnte eine andere Vermutung ausgeschlossen werden: So wäre es denkbar, dass bei der Aufarbeitung des Polymers und Ausfällen desselben mit Methanol der eventuell gelöste Perylenfarbstoff ebenfalls ausfällt und das Polystyrol, z. B. als kolloidale Teilchen, nachträglich färbt, also gar nicht in die Kette eingebaut ist. Mit dem DC-Beweis kann diese Möglichkeit aber ausgeschlossen werden, da in dem gerade beschriebenen Fall der nicht an die Kette gebundene Farbstoff wieder herausgelöst würde und der Spot wandern sollte. Nach diesen Erkenntnissen kann davon ausgegangen werden, dass eine Copolymerisation zwischen den beiden Monomeren stattgefunden hat und das Perylenderivat kovalent in die Polymerkette eingebaut wurde.

Die r -Parameter des Systems M_1 : Styrol, M_2 : **43b** wurden nach dem Verfahren von Fineman und Ross^{100, 101} bestimmt. Hierzu ist es notwendig, die Copolymerisationsgleichung (Gleichung 1) zu Linearisieren. Das Ergebnis der Linearisierung ist Gleichung 2.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{1+r_a \frac{[A]}{[B]}}{1+r_b \frac{[B]}{[A]}} = \frac{[A](r_a[A]+[B])}{[B](r_b[B]+[A])} \quad (1)$$

$$f = \frac{F(r_a F + 1)}{r_b + F} \quad (2)$$

Durch weitere Umformung erhält man Gleichung 3:

$$F \frac{f-1}{f} = F^2 \frac{r_a}{f} - r_b \quad (3)$$

Trägt man nun $F \frac{f-1}{f}$ gegen $\frac{F^2}{f}$ auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung r_A und dem Ordinatenabschnitt r_B . Hierbei ist F das Verhältnis der Monomerenmischung und f das Verhältnis der Monomeren in den Polymeren (Gleichung 4):

$$F = \frac{[M_1]^0}{[M_2]^0} \quad \text{und} \quad (4)$$

$$f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$$

Die Monomerenendkonzentrationen wurden aus den UV/VIS-Spektren mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet. Der experimentell bestimmte Absorptionskoeffizient beträgt 89000, die Länge der Küvette misst 1 cm. Die gemessenen Absorptionen und daraus berechneten Konzentrationen sind in Tabelle 4 zu finden. Die durch das oben beschriebene Verfahren ermittelten Geraden sind in den Abbildungen 72 und 73 zu sehen. Die über die beiden Ergebnisse gemittelten r-Werte betragen: $r_1=1.3664 \pm 5.9 \times 10^{-3}$ für das Monomer Styrol und $r_2=9953.1 \pm 4553.9$ für das Monomer **43b**. Die r-Parameter, welche als Quotient zweier Geschwindigkeitskonstanten definiert sind, spiegeln die Neigung eines Monomers wider, an das aktive Kettenende ein gleiches oder ein verschiedenes Monomer zu addieren. Ein r-Wert von 1 bedeutet, dass beide Monomeren mit der gleichen Wahrscheinlichkeit addiert werden und daher ein statistisches Copolymer entsteht. Der r-Wert für Styrol überrascht daher nicht weiter, denn ein Wert, welcher leicht über 1 liegt, zeigt die schwache

Tendenz des Monomers, schneller eigene Monomere als fremde zu addieren; dieses Verhalten ist für Styrol — abhängig vom jeweils anderen Monomer — nicht ungewöhnlich¹⁰¹ Der sehr hohe r -Wert des Perylenderivats **43b** überrascht allerdings. Ein so hoher Wert zeigt an, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Homopolymerisation sehr viel größer gegenüber der für die Copolymerisation ist. Explizit bedeutet dies, dass ca. um den Faktor 10^4 schneller ein gleiches Monomer addiert wird. Dennoch findet eine Copolymerisation der beiden Monomeren statt, wie oben nachgewiesen. Ein möglicher Grund dafür ist die hohe Differenz der Ausgangskonzentrationen der Monomeren. Da gegenüber Styrol sehr wenig **43b** vorhanden ist, findet offensichtlich ein statistischer Einbau weniger Perylenmoleküle in die Polystyrolkette statt.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Proben liegt zwischen 665000 und 841000 (siehe Tabelle 7). Die relativ hohen Werte sind auf die Bedingungen der Polymerisation zurückzuführen: Es wurde mit einer kleinen Starterkonzentration gearbeitet, weiterhin fand die Polymerisation bei geringen Temperaturen statt.

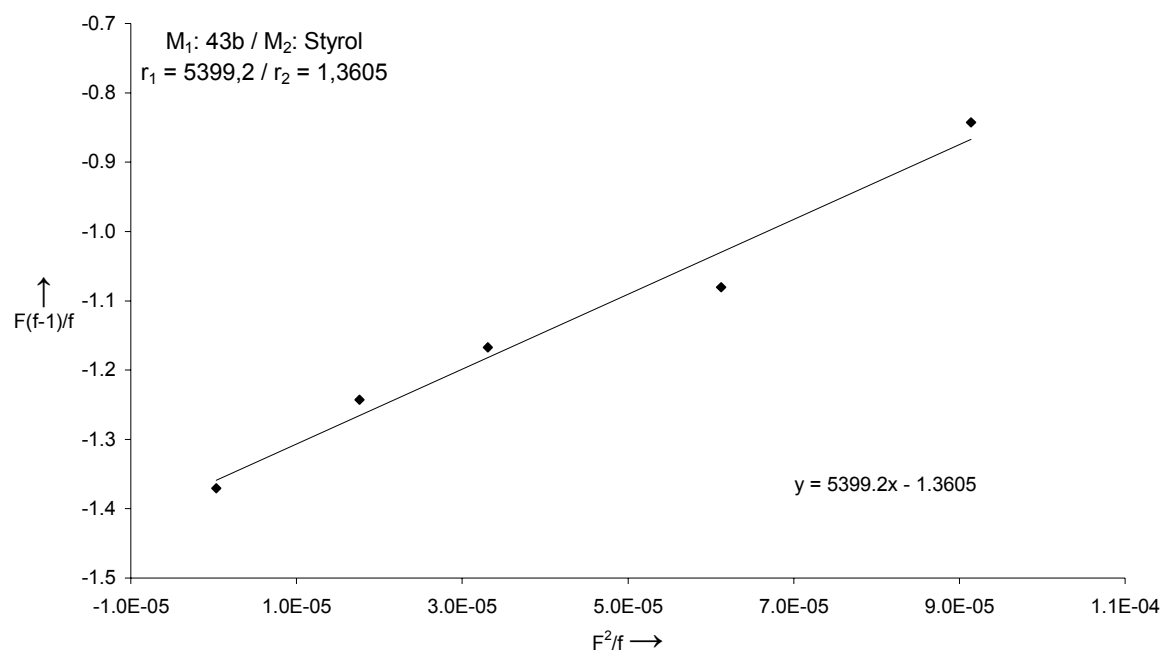


Abbildung 71: Gerade zur Bestimmung der r -Parameter des Systems
 $M_1: 43b, M_2: \text{Styrol}$

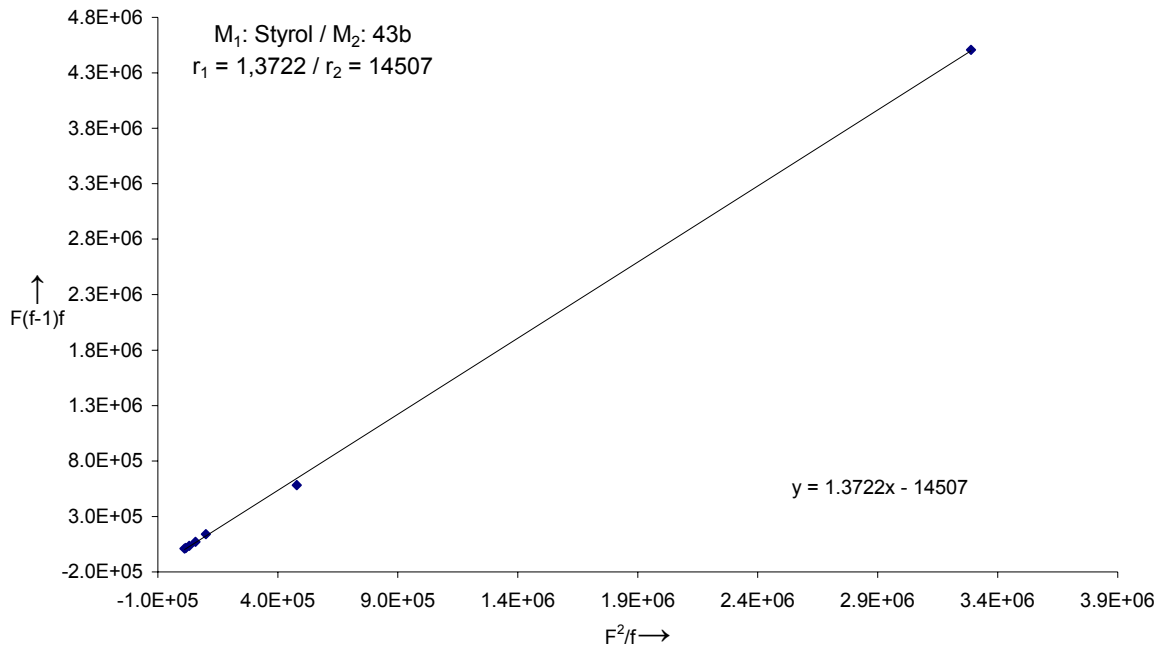


Abbildung 72: Gerade zur Bestimmung der r-Parameter des Systems
 M_1 : Styrol, M_2 : **43b**

10 Copolymere mit Perylenderivaten und Mesogenen

10.1 Binäre Copolymere mit Perylenfarbstoffen und Mesogenen

Die folgenden Verbindungen wurden im Rahmen der INCELL Kooperation von der Moskauer Gruppe um Prof. Shibajev copolymerisiert. Aus den Copolymeren wurden vom Fraunhofer Insitut in Golm optische Filme hergestellt und vermessen. Die Abbildungen der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen sowie abgebildete UV/Vis Spektren sind Originalabbildungen von T. Fischer und R. Rosenhauer (IAP Fraunhofer)¹⁰². Deshalb sind Legenden und Beschriftungen teilweise in Englisch. Die Orginaldarstellung wurde nicht verändert.

Der Farbstoff **44** wurde mit einem Anteil von 5 Mol% beigemischt und radikalisch polymerisiert. Folgende Copolymere konnten erhalten werden.

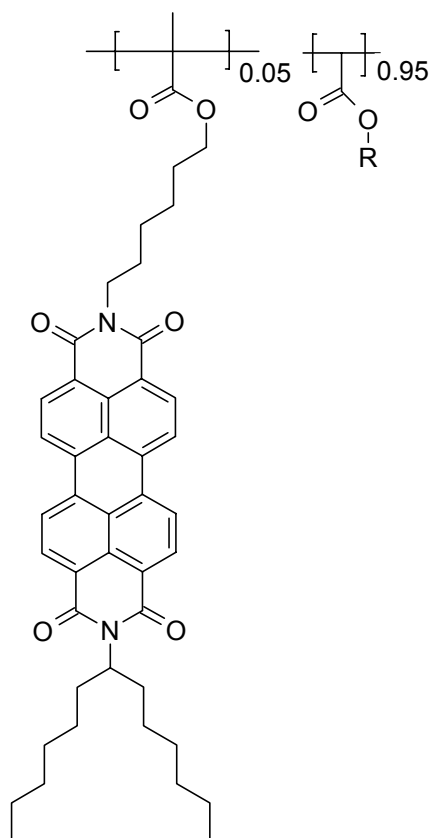


Abbildung 73: Copolymere aus Moskau

Die folgende Tabelle zeigt die Strukturen der Mesogene die mit dem Perylenderivat copolymerisiert wurden sowie die Übergangstemperaturen. In vielen Fällen stellte sich ein

II. Theoretischer Teil

Verlust der smektischen Phase ein. Offensichtlich führt der Einbau des Perylenchromophors zu einer Verschiebung in Richtung nematische Phase. Dies liegt möglicherweise am großen Raumbedarf des Chromophors, zumal dieser zur Löslichkeitssteigerung mit einem langen sekundären Alkylrest ausgestattet ist.

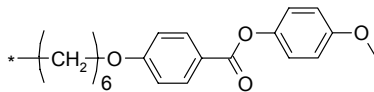
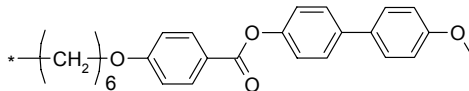
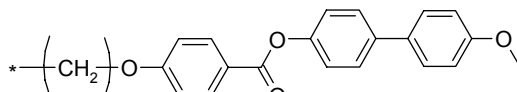
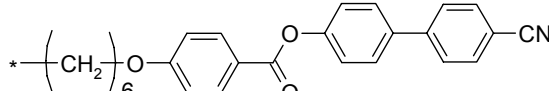
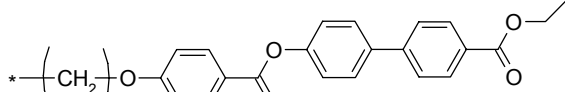
R (INCELL Bezeichnung)	Struktur	Übergangstemperaturen
1 (M-6/Per)		G42° N105° I
2 (Bbm6-M/Per)		G45° N258-260° I
3 (Bbm2-M/Per)		N294-300° I
4 (Cb-6/Per)		G35° SmA230° I
5		S _E 96° S _B 135° S _A 180-188° I

Tabelle 8: Strukturen der copolymerisierten Mesogene und Übergangstemperaturen der Coplymere. Links finden sich die INCELL internen Bezeichnungen der Verbindungen. G: Glasübergangstemperatur; N: nematisch; S: smektisch; I: Übergang zur isotropen Phase (Klärpunkt);

Auf Grund des hohen Raumbedarfs kommt es häufig zu sog. „out of plane“ Anordnungen oder zu Mikrophasen Separationen wie an Abbildung 74 zu erkennen ist. Die abgebildeten Filme wurden durch ein Spincoating Verfahren erhalten und anschließend durch Bestrahlung mit UV-Licht quervernetzt. Die Aufnahmen erfolgten unter einem Polarisationsmikroskop. Bild a) zeigt eine typische Rissbildung und führt zu einem unbrauchbaren Film. In Bild b)

erkennt man die bereits angesprochenen „out of plane“ Anordnungen, d.h. es kommt zu einer Faltung des Polymerfilms aus der Ebene heraus.

Lediglich die beiden unteren Aufnahmen, Bild c) und Bild d), zeigen einen einigermaßen brauchbaren Film. Obwohl dort leichte Microphasen Separationen erkennbar sind, ist es nicht verwunderlich, dass damit die besten dichroitischen Werte mit 15.6 und 20.6 erhalten wurden. Im Vergleich dazu zeigt das Monomer in der reaktiven Mesogenmischung RMM34 einen dichroitischen Wert von 7.4.

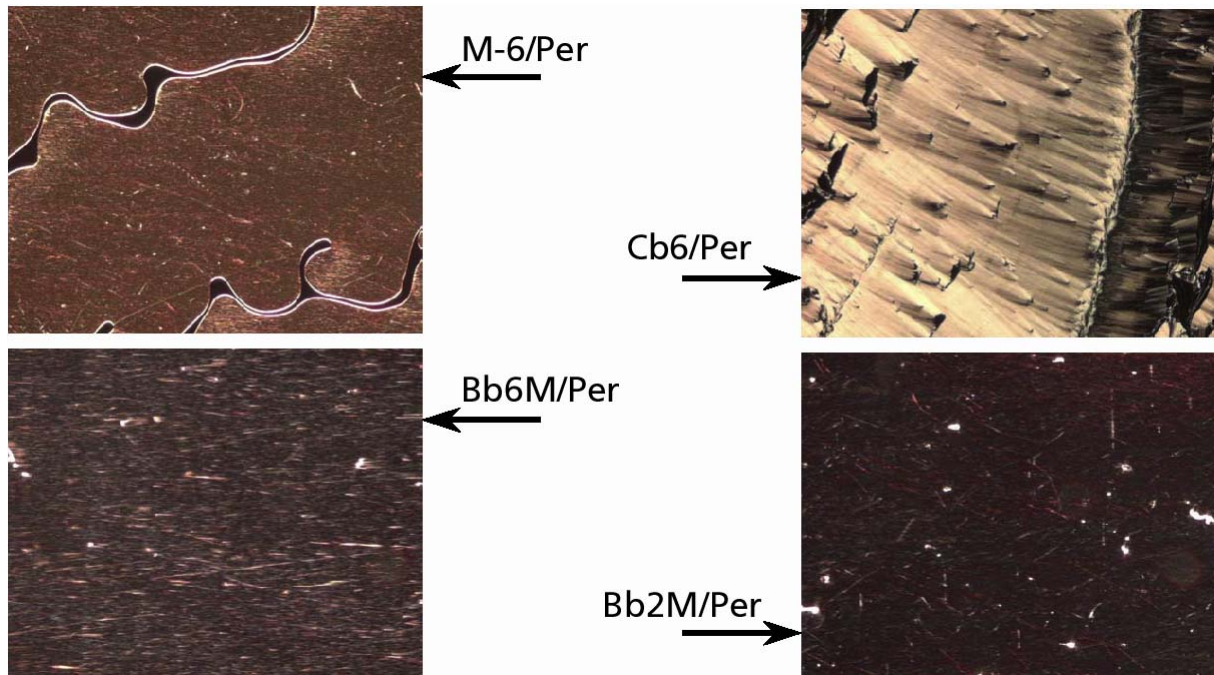


Abbildung 74: Aufnahmen der Copolymeren¹⁰² als dünner Film unter einem Polarisationsmikroskop. Bild a) links oben, Bild b) rechts oben, Bild c) links unten, Bild d) rechts unten;

Auffallend ist auch hier die starke Aggregationstendenz der Perylenfarbstoffe, deutlich erkennbar an den UV/Vis Spektren in Abbildung 75. In einem statistischen Copolymer sollten die Chromophore einen ausreichend großen Abstand voneinander haben und eine Aggregation unterbunden werden. Möglicherweise handelt es sich hier aber um Blockcopolymer.

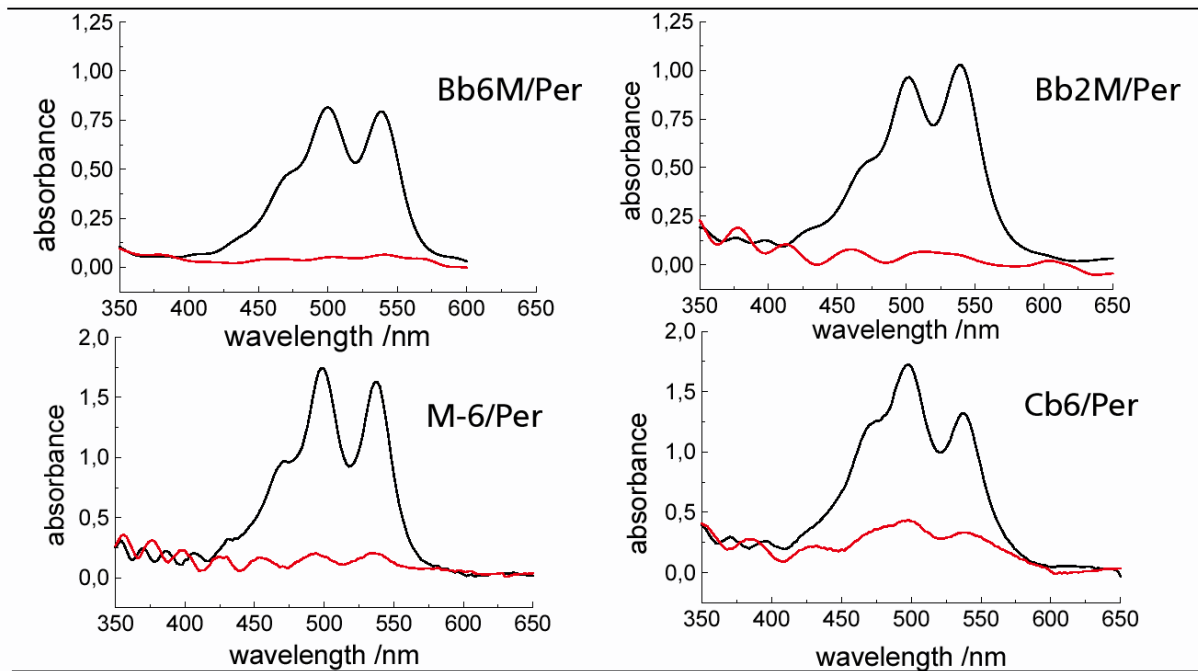


Abbildung 75: UV/Vis Spektren der Copolymere¹⁰² Bb6M/Per, Bb2M/Per, M-6/Per und Cb6/Per siehe Tabelle 6.

Um den Raumbedarf etwas zu verringern wurde der Hexyl-heptylrest in **44** durch einen kürzeren Butyl-pentylrest ersetzt. Die Verbindung **46** besitzt ein wesentlich günstigeres Länge-Breite Verhältnis (aspect ratio) und zeigt in der reaktiven Mesogenmischung RMM34 einen dichroitischen Wert von 8.4. Deshalb kann man davon ausgehen, dass auch die Copolymere einen höheren Wert bekommen.

Folgendes Copolymer wurde hergestellt und untersucht.

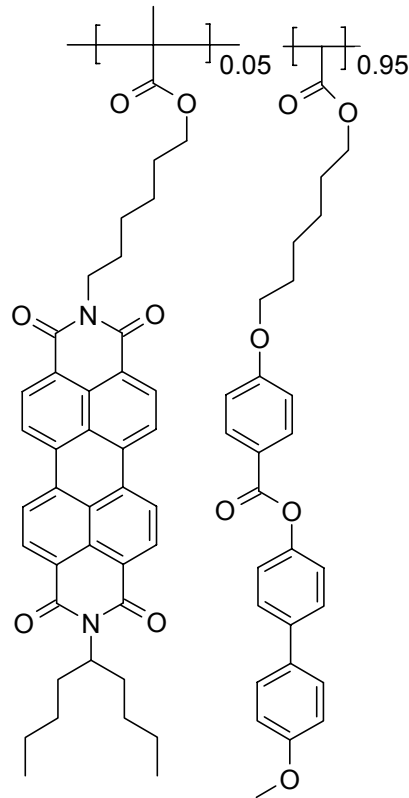


Abbildung 76: Copolymer CP402/Per (INCELL Bezeichnung) mit **46** als Perylenkomponente.

Die Glasübergangstemperatur liegt bei 40 °C, die nematische Phase existiert bis 260 °C (G40° N260° I). Obwohl sich ein relativ guter Film bilden lässt zeigt das Copolymer nur einen dichroitischen Wert von 18. Die Annahme hat sich somit nicht bestätigt, dass der geringere Raumbedarf zu einer wesentlichen Verbesserung beitragen könnte.



Abbildung 77: Polarisationsmikroskopische Aufnahme¹⁰² des Copolymers CP402/Per2 (siehe **Abb. 76**)

10.2 Ternäre Copolymere mit Mesogen, Perylen und Photochrom

Weiterhin wurden zwei ternäre Copolymere **TCOP1/Per** und **TCOP2/Per** mit einer mesogenen und einer photochromen Komponente, sowie dem Perylenderivat **44** synthetisiert. Auch diese Polymere bilden eine nematische Phase aus und zeigen einen dichroitischen Wert von 15.0, bzw. 13.0. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 47 °C, also deutlich über Raumtemperatur. An den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen (**Abb. 79** und **81**) erkennt man wiederum „out of plane“ Anordnungen.

Auch hier zeigt sich eine starke Aggregationstendenz der Peryleneinheiten, wie an den UV/Vis Spektren (**Abb. 80** und **82**) deutlich erkennbar ist. Dies ist aber nicht weiter verwunderlich, da 5 Mol% von **44** copolymerisiert wurden. Dies ist für Perylenfarbstoffe eine beachtliche Konzentration.

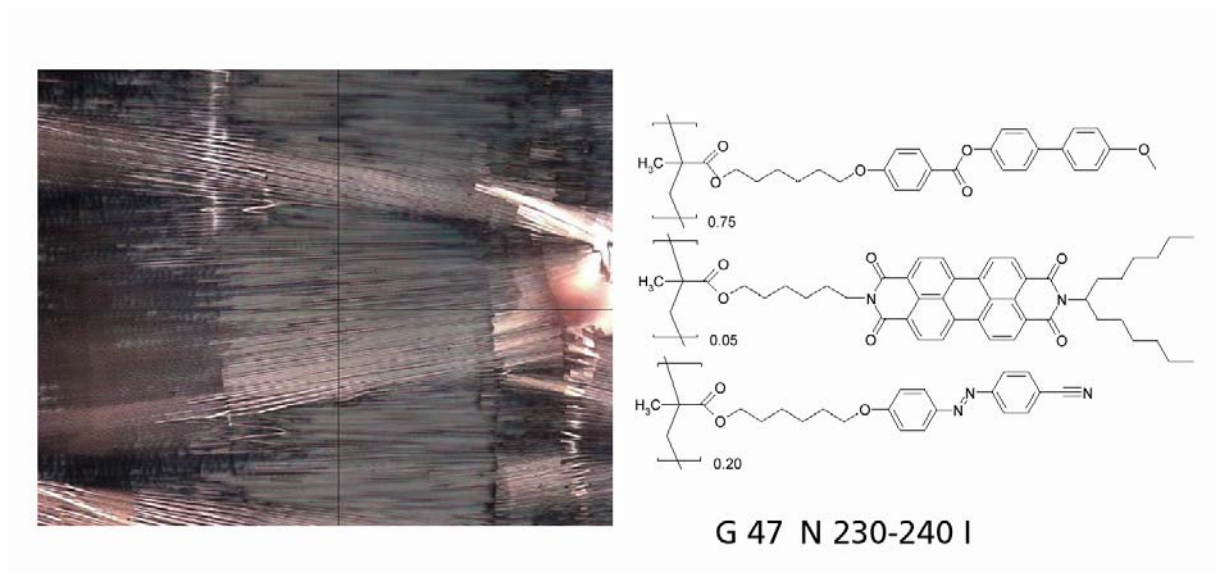


Abbildung 78: Zusammensetzung des Copolymers **TCOP1/Per** (rechts) und polarisationsmikroskopische Aufnahme des erzeugten Films¹⁰² (links).

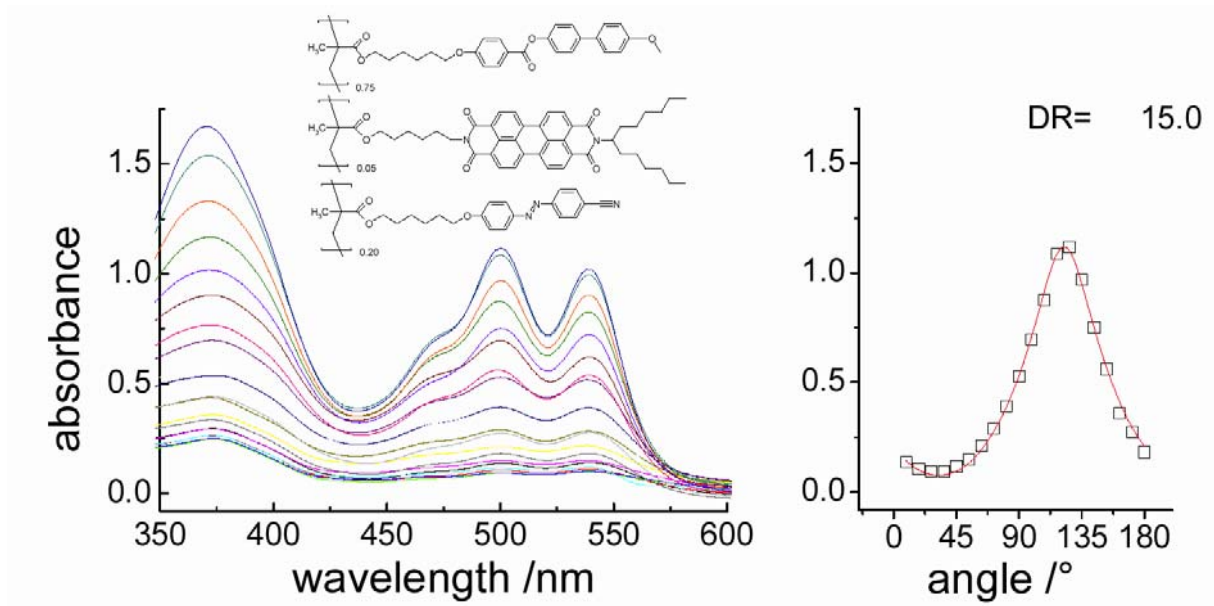
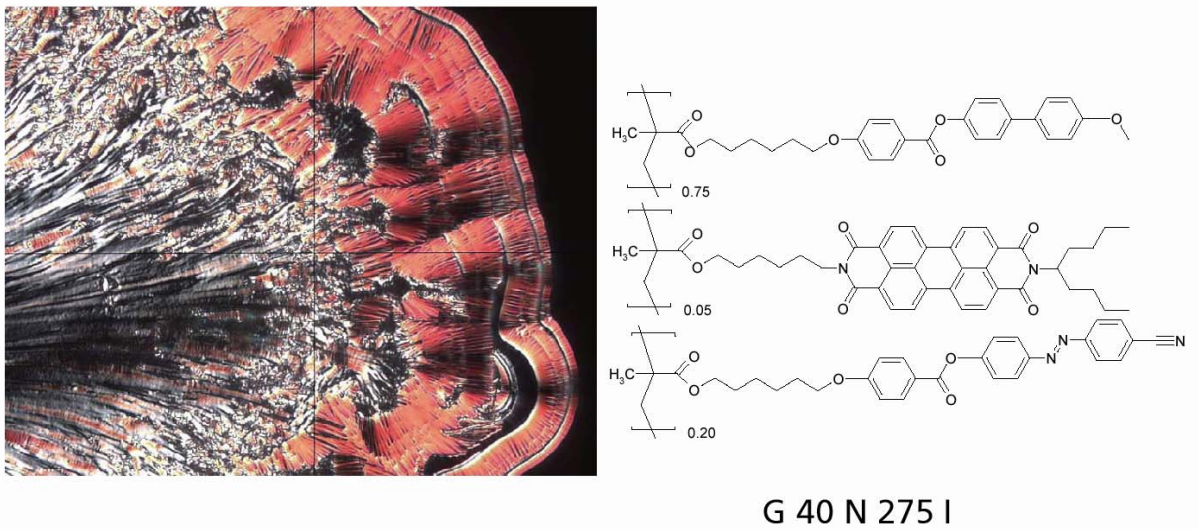


Abbildung 79: UV/Vis Spektrum¹⁰² des Copolymers TCOP1/Per



G 40 N 275 I

Abbildung 80: Zusammensetzung des Copolymers TCOP2/Per (rechts) und polarisationsmikroskopische Aufnahme des erzeugten Films¹⁰².

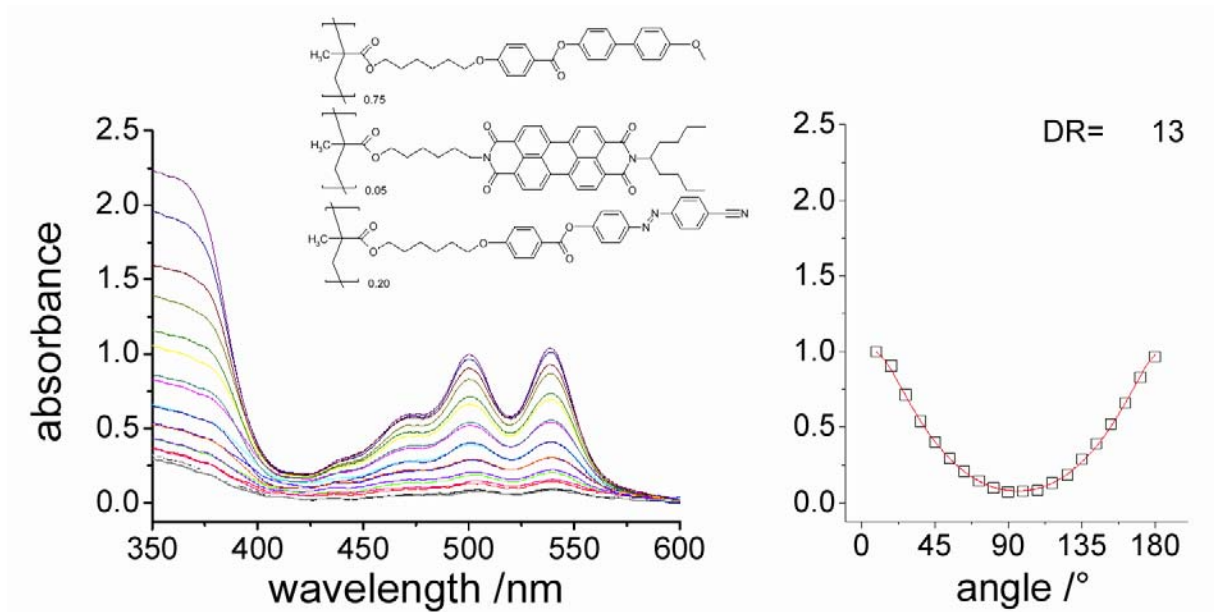


Abbildung 81: UV/Vis Spektrum¹⁰² des Copolymers TCOP2/Per

III. Zusammenfassung

- Es wurde eine Reihe unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe mit Methoxyphenyl- und Dimethoxyphenyl-Substituenten **8a-h** synthetisiert und untersucht. Dabei zeigte sich ein ungewöhnliches Fluoreszenzverhalten bei **8g** und **8h**. Von **8a-h** wurden Mopac AM1, PM3 und MINDO/3 Rechnungen durchgeführt.
- Es wurden Monochromophore **11**, **12** und Bichromophore Perylenfarbstoffe **13**, **13a**, **13b** mit einer Azobenzoleinheit synthetisiert. Die Strukturen von **13** und **13a** konnten auf Grund der geringen Löslichkeit nicht eindeutig belegt werden. **13b** konnte weitgehend charakterisiert werden.
- Eine neue Diazotierungsmethode mit einer N₂O₄-Lösung in Dichlormethan konnte etabliert werden. Die Reaktion wurde in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt und die Ausbeuten ermittelt.
- Ausgehend von den literaturbekannten Verbindungen **14** und **15** wurde versucht eine Azogruppe am Perylenkern einzuführen und mit verschiedenen Kopplungskomponenten zu koppeln. Dies war im Fall von **17** erfolgreich. Bei **18** konnte eine direkte Kopplung des Aromaten an den Perylenkern beobachtet werden.
- Bei der Nitrierung von **19** mit N₂O₄-Lösung konnte ein Zwischenprodukt entdeckt, isoliert und charakterisiert werden. Die nitrierte Verbindung **20** konnte zu **21** reduziert werden.
- Der Versuch **23** und **27** in einer Stobbe-Kondensation mit Bernsteinsäurediethylester umzusetzen scheiterte.
- Die Synthese von **28** über eine S_N2 Reaktion mit 1,2-Dibromethen gelang. Die weitere Umsetzung von **28** mit **29a** zum Bichromophor **30** scheiterte wegen Zersetzung von **28** bei den benötigten Reaktionsbedingungen
- Die Verbindungen, **31**, **34**, **36** mit funktionellen Gruppen zum Koppeln mesogener Komponenten wurden synthetisiert.
- Drei Perylenfarbstoffe **32**, **33** und **34** mit mesogener Komponente konnten synthetisiert werden. Dabei wurde TFFH als Kopplungsreagenz verwendet. Bei der Umsetzung des bifunktionellen Mesogens **34a** mit **34** wurden zwei Konstitutionsisomere **35a** und **35b** erhalten, die chromatographisch getrennt und

charakterisiert werden konnten. **36** wurde ebenfalls mit TFFH zu **37** umgesetzt. Dabei konnte die Vermutung erhärtet werden, dass ein längerer Spacer zu einem höheren Umsatz bei der Veresterung führt.

- Die bifunktionellen Mesogene **38a** und **38b** mit Aminogruppen konnten durch Kondensation mit **3b** zu den Bichromophoren **39a** und **39b** umgesetzt werden. Ebenso konnte das bifunktionelle Mesogen **40** mit Carboxylfunktion durch Veresterung von **31** mit TFFH zum Bichromophor **41** umgesetzt werden.
- Die Kondensation von 4-Aminozimtsäure mit **3b** liefert das Styrolderivat **43b**. **43a** erhält man durch Reduzierung der Reaktionstemperatur. **43b** konnte weiterhin durch Kondensation von **3b** mit 4-Vinylanilin erhalten werden. Mit **43b** wurden verschiedene Copolymere synthetisiert und charakterisiert sowie eine logarithmische Verdünnungsreihe erstellt und die r-Parameter bestimmt.
- Durch Veresterung von **36** mit Methacrylsäurechlorid konnte das Monomer **44** erhalten werden. Weiterhin wurde das Monomer **46** mit kürzerem sek. Alkylrest synthetisiert.
- Die symmetrisch substituierte Verbindung **46b** ist ein unlösliches Pigment, das sich nicht weiter umsetzen lässt.
- Bei der Synthese von **49c** zeigte sich, dass die Verbindung metallischen Glanz besitzt. Es wurden die Derivate **49a-e** synthetisiert und auf dieses Verhalten hin untersucht. **49a-e** sind nahezu unlösliche Pigmente. Weiterhin wurde das lösliche unsymmetrisch substituierte Derivat **50** synthetisiert.
- **31** wurde mit zwei Mesogenen zu den Verbindungen **51** und **52** umgesetzt. Durch die Methacrylgruppe können diese zu Copolymeren umgesetzt werden.
- Im Rahmen des INCELL Projekts wurden die Verbindungen **44** und **46** mit Mesogenen und Photochromen zu binären und ternären Copolymeren umgesetzt und untersucht.

IV. Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

1.1 Analytische Geräte

¹H-NMR: Bruker ARX 300 (300.13 MHz), Varian VXR 400S (399.98 MHz) und Bruker AMX 600 (600.19 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf TMS als internen Standard. Die Kopplungskonstante J wird in Hz angegeben. Der jeweiligen Multiplizität der Signale werden die Buchstaben s (= Singulett), d (= Duplett), t (= Triplet), q (= Quartett) und m (= Multiplett) zugeordnet.

¹³C-NMR: Bruker ARX 300 (75.47 MHz), Varian VXR 400S (100.58 MHz) und Bruker AMX 600 (150.92 MHz). Falls kein TMS zugegeben wird dient das verwendete Lösungsmittel als interner Standard und Locksignal. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer oder Perkin-Elmer FT 1000. Die Substanzen wurden als Film oder KBr-Pressling gemessen. Die Angabe der Wellenzahlen erfolgt in cm^{-1} . Die Intensitäten der Banden werden durch vs (very strong), s (strong), m (medium), w (weak) und vw (very weak) charakterisiert. Verbreiterte Banden werden mit br. gekennzeichnet.

Massenspektren: Finnigan MAT 90 oder Finnigan MAT 95Q. Angegeben werden die Ionisierungsmethode, Massenzahlen m/z sowie die relativen Intensitäten in %.

EI: EI-Proben wurden auf einen Platinfaden aufgetragen. Die Quelltemperatur betrug 200 bzw. 220 °C, die Elektronenenergie 70 eV.

FAB: FAB-Proben wurden auf einem Stahl-Target in einer o-Nitrobenzylalkohol-, Glycerin- oder Thioglycerinmatrix gelöst und mit einem Cs^+ -Ionenstrahl der Energie 20 kV ionisiert.

DCI: Bei hohen Molekülmassen (über 1400 g/mol) wurde die Methode der direkten

chemischen Ionisation verwendet

UV/Vis-Spektren: Bruin Instruments Omega 20 und Varian Cary 5000. Angegeben werden die Wellenlänge λ sowie die relative Intensität (I_{rel}).

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

1.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Synthese und Aufbereitung hygroskopischer oder empfindlicher Substanzen wurde unter Schutzgasatmosphäre in Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas wurde Stickstoff aus der Hausleitung verwendet, der mit einer Reinheit von 5.0 nicht weiter nachbehandelt wurde. Die eingesetzte Feinvakuumanlage lieferte einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Als Reaktionsgefäße dienten allgemein Ein- oder Dreihalsrundkolben mit Schliff und, falls nötig, mit seitlichem Ansatz mit Hahn. Hergestellte Rohprodukte wurden mittels Vakuumdestillation, Umkristallisation und vor allem Säulenchromatographie über Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.2mm, Firma Fluka) gereinigt. Lösungsmittel wurden aus dem Chemikalienhandel bezogen. Verwendete Ausgangsmaterialien stammten von den Firmen Fluka, Merck oder Aldrich und wurden ohne weitere Aufbereitung direkt wie bezogen eingesetzt.

2 Synthese der eingesetzten Vorstufen

2.1 Synthese der sekundären Amine^{29,34,35}

2.1.1 Heptanarbonitril

Eine Mischung aus 16.4 g (336 mmol) Natriumcyanid, 250 ml DMSO und 49.5 g (300 mmol) 1-Hexylbromid wird unter Rühren etwa 4 h auf eine Temperatur von 120-130 °C erhitzt. Nachdem alles NaCN gelöst ist, lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen und gibt 500 ml Wasser dazu. Die entstandene Mischung wird dreimal mit je 200 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure und anschließend mit 300 ml Wasser gewaschen und 20 Minuten über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird zur Reinigung im Feinvakuum fraktioniert destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 31.6 g (95 %)

Sdp.: 50-51 °C bei 0-10 mbar

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$, s, 2932 s, 2862 s, 2247 m (CN), 1723 vw, 1466 m, 1428 m, 1380 w, 1328 vw, 1217 vw, 1116 vw, 1064 w, 886 vw, 843 vw, 726 w.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.91$ (t, $J = 5.7$ Hz, 3 H, CH₃), 1.31 (m, 4 H, CH₂), 1.46 (m, 2 H, CH₂), 1.64 (m, 2 H, CH₂), 2.34 (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH₂CN).

2.1.2 Nonanarbonitril

Wie 2.1.1 mit 16.5 g (336 mmol) Natriumcyanid, 250 ml DMSO und 57.9 g (300 mmol) 1-Octylbromid.

Ausbeute: 37.84 g (90.7 %).

Sdp.: 49 °C bei $3.2 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (Film): $\tilde{\nu} = 2957 \text{ cm}^{-1}$ s, 2929 s, 2858 s, 2246 m (CN), 1636 w, 1467 m, 1428 m, 1379 w, 1119 w, 935 w, 723 w.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.31 (m, 8H, CH_2), 1.45 (m, 2H, CH_2), 1.65 (m, 2H, CH_2), 2.33 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CN).

^{13}C NMR (75 MHz CDCl_3): $\delta = 14.1$ (CH_3), 17.1 (CH_2), 22.6 (CH_2), 25.4 (CH_2), 28.7 (CH_2), 28.8 (CH_2), 29.0 (CH_2), 31.8, (CH_2CN) 119.9 (CN).

2.1.3 Tridecan-7-on

8.21 g (342 mmol) getrocknete Magnesiumspäne werden in 20 ml absolutiertem Ether vorgelegt. Über den Tropftrichter gibt man langsam 56.4 g (342 mmol) *n*-Bromhexan in 50 ml trockenem Diethylether zu, wobei man durch ein Aufschäumen des Reaktionsgemisches den Start der Reaktion erkennt. Nach vollständiger Zugabe wird 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Zu dem erzeugten Grignard-Reagenz werden vorsichtig 31.6 g (285 mmol) *n*-Hexylnitril in 50 ml Ether getropft und anschließend das Gemisch 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung auf 200 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung getropft. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag. Man extrahiert dreimal mit je 200 ml Ether und wäscht die vereinigten Etherphasen mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogensulfitlösung, 100 ml Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich mit 100 ml Wasser. Die erhaltene gelbe Lösung wird 20 Minuten über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird im Membranpumpenvakuum bei 5-10 mbar destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur erstarrt.

Ausbeute: 26.8 g (47 %)

Sdp.: 105 °C bei 5-10 mbar

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3392 \text{ cm}^{-1}$ m, 2955 s, 2928 s, 2856 s, 1705 s, 1666 vw, 1467 m, 1418 w, 1372 w, 1125 vw, 1079 vw, 987 vw, 894 vw, 802 vw, 721 m.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 6 H, CH_3), 1.28 (m, 12 h, CH_2), 1.56 (q, 4 H, CH_2), 2.38 (t, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$).

2.1.4 Synthese von Heptadecan-9-on

Wie 2.1.3 mit 7.93 g (326 mmol) Magnesium, 63.04 g (326 mmol) 1-Octylbromid in 20 ml abs. Ether und 37.84 g (272 mmol) 1-Octylecyanid in 50 ml abs. Ether.

Ausbeute: 38.41 g (55.5 %).

Schmelzpunkt: 51 - 53 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2955 \text{ cm}^{-1}$ s, 2920 s, 2872 s, 2849 s, 1706 s, 1700 s, 1666 w, 1638 w, 1567 w, 1472 m, 1465 m, 1420 m, 1382 m, 1259 w, 1132 w, 1092 w, 968 w, 867 w, 728 w, 720 w.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.27 (m, 20H, CH_2), 1.56 (m, 4H, CH_2), 2.38 (t, $J = 7.5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$ ppm (CH_3), 22.7 (CH_2), 23.7 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.8 (CH_2), 42.9 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 211.6 ($\text{C}=\text{O}$).

2.1.5 Di-*n*-hexylketoxim ^{30,31}

19.7 g (99.6 mmol) Tridecan-7-on werden mit 10.4 g (149 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ml Ethanol (96 %) und 50 ml Wasser aufgeschlemmt. Unter intensivem Rühren werden 19.0 g (179 mmol) Natriumcarbonat zugesetzt. Dabei schäumt das Reaktionsgemisch leicht auf. Die Suspension wird anschließend 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch langsam auf Wasser und extrahiert viermal mit je 100 ml *tert*-Butyl-methylether. Die vereinigten Etherextrakte werden 20 Minuten über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration des Trockenmittels wird das Rohprodukt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 16.9 g (80 %)

Sdp.: 125 °C bei $6 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3248 \text{ cm}^{-1}$ m br., 2957 s, 2928 s, 2859 s, 1658 w, 1467 m, 1379 s, 1355 vw, 1181 vw, 1119 w, 1009 w, 961 m br. (N–O), 890 vw, 726 w.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (t, 6 H, CH₃), 1.30 (m, 12 H, CH₂), 1.48 (m, 4 H, β -CH₂), 2.17 (m, 2 H, α -CH₂), 2.33 (m, 2 H, α -CH₂), 9.6 (s, 1 H, N-OH).

2.1.6 Di-*n*-octylketoxim

Wie 2.1.7 mit 38.41 g (151 mmol) Heptadeca-9-on, 20.98 g (302mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 28.12 g (302 mmol) 3-Picolin.

Ausbeute: 38.99 g (95.7 %).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3234 cm^{-1} m br., 2956 s, 2925 s, 2856 s, 1651 w, 1579 w, 1526 w, 1465 m, 1378 w, 1346 w, 1258 w, 1121 w, 965 w, 855 w, 785 w, 722 w, 648 w.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, J = 7.5 Hz, 6H, CH_3), 1.27 (m, 20H, CH_2), 1.50 (m, 4H, CH_2), 2.17 (t, J = 7.5 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$), 2.33 (t, J = 7,5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}$), 9.42 (s, 1H, N-OH).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (CH_3), 22.7 (CH_2), 25.7 (CH_2), 26.4 (CH_2), 27.6 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31,9 (CH_2), 32.8 ($\text{CH}_2\text{N}=\text{OH}$), 34.2 ($\text{CH}_2\text{N}=\text{OH}$).

2.1.7 Di-*n*-nonylketoxim

Wie 2.1.7 mit 150.0 g (589.5 mmol) Heptadeca-9-on, 104.9 g (1.51 mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 140.6 g (1.51 mol) 3-Picolin.

Ausbeute: 111.9 g (75 %) farblose Flüssigkeit.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3247 cm^{-1} (m, OH, br), 3111 m, 2956 s, 2927 s, 2875 m, 2855 s, 1658 w, 1467 m, 1378 m, 1124 w, 967 m, 722 w.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (m, 6H, 2 CH_3), 1.25 (m, 28 H, 14 CH_2), 2.25 (m, 4H, 2 β - CH_2), 9.73 (m, 1H, OH).

2.1.8 1-Hexylheptylamin ²⁹

91.7 g (317 mmol) einer Lösung von 70 % Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid in Toluol wird auf 140 °C erhitzt. In die warme Lösung tropft man langsam 16.9 g (79.3 mmol) Di-*n*-hexylketoxim, gelöst in wenig Toluol. Das Reaktionsgemisch entwickelt unter mäßig starkem Schäumen Wasserstoff. Nach beendeter Zugabe wird 4 h auf 140 °C

erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und mit Natronlauge stark basisch gestellt. Die basische Lösung wird sofort dreimal mit je 200 ml *tert*-Butyl-methylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 11.5 g (73 %)

Sdp.: 75 °C bei $3.0 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3292 cm^{-1} vw, 2957 s, 2926 s, 2856 s, 1580 w, 1466 m, 1378 w, 1305 vw, 1142 vw, 1094 vw, 816 w, 724 w.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (m, 6 H, CH_3), 1.06 (s, 2 H, NH_2), 1.36 (m, 20 H, CH_2), 2.53 (m, 1 H, CH-NH_2).

2.1.9 1-Octylnonylamin

Wie **2.1.8** mit 167.16 g (578 mmol) einer 70 proz. Lösung von Natriumaluminiumbis-(2-methoxyethoxy)-dihydrid in absolutem Toluol und 38.99 g (145 mmol) Di-*n*-octylketoxim.

Ausbeute: 20.69 g (57 %)

Siedepunkt: 127 °C bei $2.2 \cdot 10^{-1}$ mbar

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3368 cm^{-1} w, 3285 w, 2956 s, 2922 s, 2854 s, 1580 m br., 1466 m, 1378 m, 1139 w, 1074 w, 814 w, 722 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.3 Hz, 6H, CH₃), 1.27 (m, 28H, CH₂), 2.64 (m, 1H, CH-NH₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.2 (CH₂), 29.4 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.9 (CH₂), 31.9 (CH₂), 38.2 (CH₂), 51.3 (CHNH₂).

2.2 Synthese der symmetrisch substituierten Perylen-bis-dicarboximide S-*n*³²

2.2.1 *N,N'*-Bis-(1-Butyl-pentyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 2a

10.0 g (25.5 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisanhydrid, 4.23 g (0.30 mmol) 5-Nonylamin und 10 g Imidazol werden unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Die entstehende rote Reaktionsschmelze zeigt bei fortschreitender Reaktionszeit eine zunehmende grüne Farbe. Nach 1.5 Stunden wird das Reaktionsgemisch kurz abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von 200 ml einer Mischung aus 2 N wässriger HCl und Eisessig (1:1) abgebrochen. Das Rohprodukt fällt als tiefroter Feststoff an. Der Kolben wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Farbstoff filtriert und mit reichlich 2 N HCl und Wasser gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt im Trockenschrank 12 Stunden bei 110 °C getrocknet.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Der Farbstoff erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Der reine Farbstoff wird mit Methanol aus der Chloroformlösung ausgefällt.

Ausbeute: 12.32 g (74 %) rote, leuchtende Nadeln.

***R_f* (Kieselgel/CHCl₃) = 0.58**

Smp.: 149-151 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (t, J = 6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.27-1.32 (m, 16 H, CH₂), 1.89-1.92 (m, 4 H, CH₂), 2.24-2.27 (m, 4 H, CH₂), 5.16-5.19 (m, 2 H, α -CH), 8.60-8.67 (m, 8 H, CH_{arom.}).

2.2.2 *N,N'*-Bis-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 2b

23.0 g (58.7 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-bisanhydrid, 26.9 g (0.135 mol) 7-Tridecylamin und 20 g Imidazol werden unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Die entstehende rote Reaktionsschmelze zeigt bei fortschreitender Reaktionszeit eine zunehmende grüne Farbe. Nach 1.5 Stunden wird das Reaktionsgemisch kurz abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von 400 ml einer Mischung aus 2 N wässriger HCl und Eisessig (1:1) abgebrochen. Das Rohprodukt fällt als tiefroter Feststoff an. Der Kolben wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Farbstoff filtriert und mit reichlich 2 N HCl und Wasser gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt im Trockenschrank 12 Stunden bei 110 °C getrocknet.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Der Farbstoff erscheint nach einem gelben, fluoreszierenden Vorlauf als intensiv rote Bande. Der reine Farbstoff wird mit Methanol aus der Chloroformlösung ausgefällt.

Ausbeute: 28.2 g (64 %) rote, leuchtende Nadeln.

R_f (Kieselgel/CHCl₃) = 0.54

Smp.: 157-158 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3395 cm⁻¹ w br., 2955 m, 2927 m, 2857 m, 1698 vs, 1657 vs, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1459 w, 1435 w, 1405 m, 1339 vs, 1252 m, 1210 w, 1174 w, 1124 w, 1108 w, 961 vw, 851 w, 811 m, 748 m, 726 vw, 622 vw, 431 w.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, J = 6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.29 (m, 32 H, CH₂), 1.88

(m, 2 H, CH₂), 2.24 (m, 2 H, CH₂), 5.19 (m, 2 H, α-CH), 8.62 (m, 8 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (4 CH₃), 22.6 (4 CH₂), 26.9 (4 CH₂), 29.2 (4 CH₂), 31.8 (4 CH₂), 32.4 (4 CH₂), 54.8 (2 CH-N), 123.0 (8 CH), 126.5 (4 CH), 129.6 (4 CH), 131.2 (2 CH), 131.9 (2 CH), 134.5 (4 C=O).

MS (70 eV): *m/z* = 758 (2), 757 (9), 756 (25), 755 (45) [*M*⁺], 754 (3), 753 (2), 740 (2), 739 (6), 738 (9), 671 (2), 670 (4), 586 (2), 576 (3), 575 (13), 574 (35), 573 (38), 558 (1), 557 (3), 556 (6), 490 (1), 489 (3), 488 (1), 417 (2), 404 (4), 403 (6), 393 (5), 392 (19), 391 (60), 390 (100), 376 (2), 375 (2), 374 (4), 373 (11), 348 (1), 347 (1), 346 (5), 345 (6), 321 (1), 320 (1), 97 (3), 83 (4), 70 (2), 69 (10), 67 (2), 57 (3), 56 (4), 55 (16), 43 (7), 42 (2), 41 (9).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel}) = 458 nm (0.16), 488.5 (0.60), 524.5 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel}) = 534 nm, 576.

2.2.3 *N,N'*-Bis-(1-Octyl-nonyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 2c

Wie 2.2.2 mit 2.10 g (8.20 mmol) Heptadecylamin, 1.37 g (3.50 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid und 7.0 g Imidazol.

Ausbeute: 2.12 g (70 %).

*R*_f (Kieselgel/CHCl₃) = 0.87

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ s br., 2924 m, 2854 m, 1698 m, 1652 m, 1595 m, 1578 w, 1458 w, 1406 w, 1339m, 1254 w, 1173 w, 811 w, 748 w,

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 ppm (t, J = 7.5 Hz, 12H, CH_3), 1.21 (m, 48H, CH_2), 1.89 (m, 4H, CH_2), 2.28 (m, 4H, CH_2), 4.20 (d, 2H, CH-N), 8.61 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 ppm (CH_3), 22.6 (CH_2), 27.0 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 31.8 (CH_2), 32.4 (CH_2), 54.8 (CHNH_2), 123.0, 124.0, 126.5, 129.6, 131.2, 131.9, 134.5 (ar.), 163.6, 164.7 (C=O).

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 458.0 (0.22), 489.2 (0.61), 525.7 (1.0).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 534.5 nm (100), 577.2 (33), 624.4 (5).

2.3 Synthese der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-dicarboximid-9,10-anhydride

2.3.1 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid 3b

28.2 g (34.3 mmol) *N,N'*-Bis-(1-hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden in 100 ml *tert*-Butanol gelöst und auf 105-110 °C erhitzt. Dazu gibt man fein pulverisiertes Kaliumhydroxid. Unter einer heftigen Reaktion färbt sich das Gemisch dunkelrot und wird 12 Minuten bei 110 °C gehalten. Die Reaktion wird mit 200 ml einer Mischung aus Eisessig und 2 N HCl (1:1) abgebrochen. Nach dem Abkühlen wird der tiefrote Niederschlag abgesaugt, mit 2 N HCl und Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig Chloroform gelöst und die Lösung auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Mit Chloroform wird ein Vorlauf, nicht umgesetzter Farbstoff und ein violettes Lactam eluiert. Danach wechselt man das Laufmittel auf Chloroform/Ethanol = 10:1 und eluiert das Produkt. Das Produkt wird in wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol unter Kühlung ausgefällt.

Ausbeute: 15.0 g (70 %) roter Feststoff.

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

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3348 \text{ cm}^{-1}$ m br., 3099 vw, 2954m, 2927 s, 2856 m, 1771 vs, 1733 s, 1700 s, 1659 vs, 1618 w, 1595 vs, 1579 m, 1506 w, 1483 vw, 1457 w, 1429 w, 1406 m, 1357 m, 1320 vs, 1268 w, 1249 m, 1201 w, 1177 w, 1154 w, 1141 w, 1125 m, 1107 w, 1022 m, 854 m, 810 m, 777 w, 754 w, 738 m, 636 w, 585 w, 435w.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, $J = 9$ Hz, 6 H, CH_3), 1.28 (m, 16 H, CH_2), 1.88 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.22 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 5.17 (m, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 8.65 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 27.3 (2 CH_2), 27.3 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 32.1 (2 CH_2), 32.7 (2 CH_2), 55.3 (CH-N), 119.4 (2 C), 123.5 (2 CH), 124.3 (6 CH), 126.9 (C), 127.2 (C), 129.9 (C), 131.6 (C), 132.2 (C), 133.9 (2 C), 136.8 (2 OC=O), 160.3 (2 NC=O).

MS (70 eV): $m/z = 575$ (4), 574 (18), 573 (45) [M^+], 557 (3), 556 (9), 489 (3), 488 (4), 405 (3), 394 (7), 393 (33), 392 (100), 391 (153), 375 (5), 374 (12), 349 (3), 348 (7), 347 (16), 346 (5), 321 (3), 320 (8), 319 (17), 302 (2), 275 (4), 274 (5), 248 (3), 39 (3), 55 (7), 43 (4), 41 (5).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 457 \text{ nm}$ (0.22), 488 (0.27), 525 (1.00).

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

2.3.2 *N*-(1-Octyl-nonyl)-perylene-3,4-dicarboximid-9,10-anhydrid 3c

Wie 2.3.1 mit 4.00 g (4.61 mmol) *N,N'*-Di-(1-Octyl-nonyl)-perylene-3,4:9,10-

tetracarbonsäurebisimid in 50 ml *tert.* Butanol und 1.19 g (18.0 mmol) pulverisiertem KOH (85 proz.)

Ausbeute: 1.17 g (40 %) roter Feststoff.

R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.23

R_f (Kieselgel/ CHCl_3 /EtOH 10:1) = 1.0

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 cm^{-1} s br., 2924 s, 2853 m, 1771 s, 1733 m, 1701 s, 1659 s, 1594 m, 1506 w, 1456 w, 1406 m, 1356 m, 1319 s, 1248 w, 1200 w, 1153 w, 1140 w, 1124 w, 1014 m, 862 w, 809 m, 776 w, 752 w, 736 m, 635 w, 583 w, 434 w.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 ppm (t, J = 6.7 Hz, 6H, CH_3), 1.27 (m, 24H, CH_2), 1.91 (m, 2H, CH_2), 2.42 (m, 2H, CH_2), 5.18 (dt, 1H, CH-N), 8.71 (m, 8H, arom.).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 ppm (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.9 (CH_2), 29.9 (CH_2), 32.2 (CH_2), 32.7 (CH_2), 55.3 (CH-NH₂), 119.4, 123.5 (CH), 124.3 (CH), 127.0, 127.2, 129.9, 131.6, 132.3, 134.0, 136.8 (ar.), 160.4 (C=O).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 457 nm (0.23), 488 (0.26), 525 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 530 (1.00), 573 (0.38).

2.3.3 Perylen-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäure-kaliumsalz 5

10.0 g (25.5 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebis-anhydrid und 40 g KOH-Plätzchen werden in einem Liter Wasser gelöst. Die tannengrüne fluoreszierende Lösung wird 30 min.

unter Rückfluss erhitzt. Über den Rückflusskühler wird nun langsam Eisessig zugetropft, bis eine Tüpfelprobe auf Filterpapier neben dem braunschwarzen Niederschlag des Monokaliumsalzes nur noch eine schwache Fluoreszenz der wässrigen Phase aufweist.

Nach beendeter Titration wird weitere 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt und der schwarzbraune Niederschlag über eine D4-Glasfritte abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird in einem Liter Wasser 15 Minuten gekocht, über eine D4-Glasfritte abgesaugt und mit Wasser und gekühltem Methanol gewaschen. Das Produkt wird im Trockenschrank bei 100 °C 24 h getrocknet.

Ausbeute: 10.8 g (95 %, 24.2 mmol), schwarzbrauner Feststoff.
(Lit. ^[103]: 91 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3438 cm⁻¹ m, br, 1760 s, 1724 s, 1594 s, 1580 m, 1378 m, 1342 w, 1315 m, 1231 w, 1211 w, 1182 w, 1151 w, 1126 w, 1008 m, 944 w, 854 w, 810 m, 800 w, 766 m, 741 m.

2.4 Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid 6

In eine 0 °C gekühlte 2 M Ammoniaklösung (70 ml) wird unter Rühren vorsichtig 5.00 g (6.70 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9-carbonsäure-10-carbonsäurekaliumsalz **5** eingetragen. Die Lösung wird 2 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Zugabe von 15 g 25 proz. Kaliumcarbonatlösung lässt man noch eine weitere Stunde bei 90 °C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt abgesaugt und mit 2 proz. Kaliumcarbonatlösung bis zum farblosen Filtratablauf gewaschen. Anschließend löst man den Filtrerrückstand in 550 ml 10 proz. Kaliumhydroxidlösung bei 95 °C. Durch Filtration über eine Glasfritte wird das in Spuren entstandene Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) abgetrennt. Aus dem heißen Filtrat wird mit 31 proz. Salzsäure das Produkt ausgefällt, abgesaugt, mit reichlich Wasser gewaschen und bei 100 °C im Trockenschrank 24 h getrocknet.

Ausbeute: 3.70 g (85 %), rotbrauner Feststoff. (Lit. ^[103]: 76 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3180 cm⁻¹ w (NH), 3065 w, 1779 s, 1762 s, 1728 s, 1695 s, 1616 w, 1595 s, 1403 m, 1373 w, 1321 s, 1274 s, 1155 w, 1025 w, 810 s, 795 w, 736 m, 656 m.

2.5 Distickstofftetraoxid (N_2O_4) als Lösung in CH_2Cl_2 ⁶²

In einem Reagenzglas wird Blei(II)nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) mit dem Bunsenbrenner stark erhitzt. Die entstehenden nitrosen Gase werden durch eine 100 ml Waschflasche in 500 ml Dichlormethan geleitet.

Zur Konzentrationsbestimmung werden 10 ml der Lösung mit 10 ml 30 proz. Wasserstoffperoxid geschüttelt, bis ihre hellbraune Farbe verschwindet. Das Distickstofftetraoxid wird hierbei zu Salpetersäure oxidiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die Chloroformphase noch dreimal mit je 10 ml destilliertem Wasser gewaschen. Die gesammelte Salpetersäure in den vereinigten wässrigen Phasen wird mit 0,1 M NaOH gegen Phenolphthalein titriert. Aus dem Verbrauch an NaOH erhält man den Gehalt an NO_2 . Aus der Hälfte dieses Wertes ergibt sich der zu bestimmende N_2O_4 -Gehalt der ungefähr $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ beträgt.

3 Synthesen der Methoxy- und Diemethoxyphenyl-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide)

3.1 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-2-methoxyphenyl-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8f

350 mg (0.61 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid werden mit 225 mg (1.83 mmol) *o*-Anisidin, einer Spatelspitze Zinkacetatdihydrat und Imidazol versetzt. Das Gemisch wird 4 h lang bei 140 °C gerührt, anschließend mit 2 N HCl versetzt und noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Nach Abtrennen des Vorlaufs wechselt man zu einem Gemisch aus Chloroform und Aceton (10:1). Die Farbstofflösung wird eingengt, mit Methanol ausgefällt und bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (51%).

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Aceton 10:1) = 0.87

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 (w, br.), 3072 (vw, br.), 2954 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1928 (vw, br.), 1712 (s), 1698 (s), 1658 (vs), 1595 (s), 1579 (m), 1502 (m), 1465 (w), 1434 (m), 1404 (m), 1344 (vs), 1305 (w), 1281 (w), 1255 (s), 1198 (w), 1177 (m), 1139 (vw), 126 (w), 1109 (w), 1045 (w), 1027 (w), 965 (w), 847 (w), 774 (vw), 747 (m), 729 (m), 696 (vw), 634 (w), 607 (vw), 572 (vw), 532 (vw), 495 (w), 430 (w).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, 6 H, J = 6.6 Hz, 2 CH₃), 1.24-1.32 (m, 16H, 8 CH₂), 1.84-1.92 (m, 2 H, β -CH₂), 2.20-2.30 (m, 2 H, β -CH₂), 3.81 (s, 3H, -OCH₃), 5.14-5.22

(m, 1 H, α -CH), 7.10-7.52 (m, 4H, CH_{ar.}), 8.58-8.71 (m, 8H, CH_{Perylen}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 22.6 (CH₂), 27.0 (CH₂), 29.2 (CH₂), 31.8 (CH₂), 32.4 (CH₂), 45.8 (CH), 55.9 (-OCH₃) 112.1, 121.1, 123.0, 123.2, 123.5, 123.9, 126.4, 126.7, 129.6, 129.9, 130.0, 10.5, 131.1, 131.7, 134.4, 134.9, 155.0, 163.2, 164.6

MS (70 eV): *m/z* (%): 678 (93) [*M*⁺], 661 (12) [*M*⁺ - OH], 647 (3) [*M*⁺ - OMe], 593 (3), 523 (2), 497 (64) [*M*⁺ - C₁₃H₂₅], 479 (6) [479 - H₂O], 465 (100) [647 - C₁₃H₂₈], 437 (3) [465 - CO], 390 (9) [465 - C₆H₃].

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 526.0 nm (1.0), 489.0 (0.60), 458.2 (0.21).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 534 nm, 576.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{Exc.}} = 489 \text{ nm}$, $c = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$) : $\Phi = 100 \%$ bez. S-13.

C ₄₄ H ₄₂ N ₂ O ₅ [678.8]:	Ber.:	C 77.85	H 6.24	N 4.13
	Gef.:	C 77.70	H 6.13	N 4.10

3.2 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N*'-(4-methoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8d

Wie 3.1 mit 100 mg (0.17 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid und 21 mg (0.17 mmol) *o*-Anisidin.

Ausbeute: 70 mg (61%).

Schmelzpunkt: >250 °C

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

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (w, br.), 2954 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1699 (s), 1659 (vs), 1595 (s), 157 (m), 1512 (m), 1435 (w), 1405 (m), 1344 (s), 1303 (w), 1253 (m), 1176 (m), 1125 (vw), 1033 (vw), 966 (vw), 852 (vw), 811 (m) 796 (vw), 747 (m), 729 (vw), 591 (vw).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 (t, 6 H, J = 6.6 Hz, 2 CH_3), 1.17-1.28 (m, 16H, 8 CH_2), 1.67-1.69 (m, 4 H, 2 $\beta\text{-CH}_2$), 3.82 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 5.10-5.16 (m, 1H, $-\text{NCH}$), 6.85-7.55 (m, 4H, CH_{Ar}), 8.58-8.65 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (CH_3), 22.9 (CH_2), 27.3 (CH_2), 29.6 (CH_2), 32.1 (CH_2), 32.7 (CH_2), 54.8 (CH), 55.9 ($-\text{OCH}_3$), 115.2, 123.5, 129.9, 130.0, 130.5, 131.1, 131.7, 134.4, 134.9, 155.0, 163.2, 164.6.

MS (70 eV): m/z (%): 678 (44) [M^+], 661 (6) [$M^+ - \text{OH}$], 593 (2), 496 (100) [$M^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 479 (2) [496 – OH], 404 (15) [479 – C_6H_3], 373 (19) [479 – $\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe}$].

UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} (I_{rel}) = 526.1 nm (1.0), 489.2 (0.60), 458.2 (0.22).

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

Fluoreszenzquantenausbeute($\lambda_{\text{Exc.}} = 489 \text{ nm}$, $c = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 12 \%$ bez. S-13

$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$ [678.8]:	Ber.:	C 77.85	H 6.24	N 4.13
	Gef.:	C 77.70	H 6.13	N 4.10

3.3 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(3-methoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8e

Wie **3.1** mit 106 mg (0.18 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid und 21 mg (0.18 mmol) *m*-Anisidin.

Ausbeute: 70 mg (57%).

Schmelzpunkt: >250 °C

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃/Aceton 10:1) = 0.78**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (vs.br.), 2927 (m), 2856 (m), 1699 (m), 1659 (m), 1595 (s), 1578 (m), 1434 (m), 1404 (m), 1345 (m), 1320 (w), 1256 (w), 853 (vw), 811 (w), 746 (w), 433 (m).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.76 (t, 6H, *J* = 6.6 Hz, 2 CH₃), 1.16-1.25 (m, 16H, 8 CH₂), 1.77-1.83 (m, 2 H, α -CH₂), 2.15-2.20 (M, 2 H, α -CH₂), 3.78 (s, -OCH₃), 5.08-5.14 (m, 1 H, -N-CH), 6.83-7.40 (m, 4 H, CH_{Ar}), 8.53-8.65 (m, 8 H, CH_{Perylen}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃), 23.0 (CH₂), 27.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.8 (CH₂), 55.2 (CH), 55.8 (-OCH₃), 114.6, 115.3, 121.1, 123.4, 123.7, 126.8, 127.0, 129.9, 130.2, 130.5, 131.7, 132.2, 134.6, 135.5, 136.5, 155.0, 160.9, 163.9.

MS (70 eV): *m/z* (%): 678 (41) [*M*⁺], 661 (f) [*M*⁺ - OH], 593 (2), 496 (100) [*M*⁺ - C₁₃H₂₆], 479 (2) [496 - OH], 404 (7) [479 - C₆H₃], 373 (7) [479 - C₆H₃OMe].

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 526.1 nm (1.0), 488.9 (0.64), 459.0 (0.31).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}, 576.$

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{Exc.}} = 489 \text{ nm}, c = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 97 \%$ bez. S-13

C₄₄H₄₂N₂O₅ [678.8]:	Ber.:	C 77.85	H 6.24	N 4.13
	Gef.:	C 78.11	H 6.19	N 4.11

3.4 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(2,5-dimethoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **8a**

Wie **3.1** mit 172 mg (0.30 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9.10-imid und 230 mg (1.50 mmol) 2,5-Dimethoxyanilin.

Ausbeute: 140 mg (66 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Aceton 10:1) = 0.79

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435 \text{ (m, br.)}, 3081 \text{ (w, br.)}, 2954 \text{ (m)}, 2927 \text{ (m)}, 2856 \text{ (m)}, 1711 \text{ (s)}, 1698 \text{ (s)}, 1659 \text{ (vs)}, 1618 \text{ (w)}, 1595 \text{ (s)}, 1579 \text{ (m)}, 1508 \text{ (s)}, 1466 \text{ (m)}, 1432 \text{ (m)}, 1405 \text{ (m)}, 1344 \text{ (vs)}, 1315 \text{ (m)}, 1275 \text{ (m)}, 1254 \text{ (s)}, 1232 \text{ (m)}, 1217 \text{ (m)}, 1198 \text{ (w)}, 1177 \text{ (m)}, 1148 \text{ (vw)}, 1127 \text{ (w)}, 1107 \text{ (w)}, 1042 \text{ (w)}, 966 \text{ (w)}, 854 \text{ (w)}, 810 \text{ (m)}, 777 \text{ (vw)}, 749 \text{ (m)}, 729 \text{ (vw)}, 648 \text{ (w)}, 608 \text{ (vw)}, 496 \text{ (w)}, 430 \text{ (w)}.$

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.85 \text{ (t, 6H, } J = 6.6 \text{ Hz, 2 CH}_3\text{)}, 1.26 - 1.35 \text{ (m, 16H, 8 CH}_2\text{)}, 1.85 - 1.92 \text{ (m, 2 H, } \alpha\text{-CH}_2\text{)}, 2.22 - 2.32 \text{ (m, 2 H, } \alpha\text{-CH}_2\text{)}, 3.78 \text{ (s, CH}_3\text{, -OCH}_3\text{)}, 3.83$

(s, 3H, CH₃), 5.16-5.26 (m, 1 H, -N-CH), 6.94-7.28 (m, 3H, CH_{Ar}), 8.60-8.74 (m, 8H, CH_{Perylen}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃), 23.0 (CH₂), 27.3, (CH₂), 29.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.8 (CH₂), 55.2 (CH), 56.2 (-OCH₃), 56.8 (-OCH₃), 113.4, 116.0, 116.1, 123.4, 123.6, 123.9, 124.7, 126.8, 127.1, 129.9, 130.4, 131.5, 132.1, 135.3, 149.6, 154.2, 163.5, 163.9.

MS (70 eV): *m/z* (%): 708 (100) [*M*⁺], 691 (6) [*M*⁺ - OH], 677 (16) [*M*⁺ - OMe], 527 (34) [*M*⁺ - C₁₃H₂₅], 495 (78) [677 - C₁₃H₂₆], 390 (3) [495 - C₆H₂OMe], 373 (8) [390 - OH], 435 (3) [373 - CO]

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel}) = 526.1 nm (1), 489.8 (0.58), 458.2 (0.21).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 533 nm, 576.

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{Exc.} = 489 nm, c = 1.0 · 10⁻⁶ mol/l) : Φ = 2 % bez. S-13

C ₄₅ H ₄₄ N ₂ O ₆ [708.8]:	Ber.:	C 76.25	H 6.26	N 3.95
	Gef.:	C 76.41	H 6.23	N 3.91

3.5 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(2,4-methoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8c

Wie 3.1 mit 57 mg (0.30 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid und 54 mg (0.40 mmol) 2,4-Dimethoxyanilin.

Ausbeute: 45 mg (63%).

Schmelzpunkt: >250 °C

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

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 (w, br.), 2926 (m), 2856 (m), 1698 (vs), 1594 (m), 1513 (m), 1465 (m), 1437 (M9; 1405 (m), 1346 (vs), 1318 (m), 1288 (m), 1254 (s), 1210 (m), 1176 (m), 1117 (m), 1034 (w), 965 (w), 854 (w), 832 (w), 811 (m), 791 (w), 748 (m), 593 (w9, 495 (w), 431 (w).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 (t, 6H, J = 6.6 Hz, 2 CH_3), 1.17-1.26 (m, 16H, 8 CH_2), 1.77-1.83 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.10-2.24 (m, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.71 (s, CH_3 , -OCH), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 5.08-5.18 (m, 1H, -N-CH), 6.58-6.60 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.13-7.19 (M, 2 H, 2 CH_{Ar}), 8.52-8.65 (M, 8 H, $\text{CH}_{\text{Perylen}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 4.4 (CH_3), 23.0 (CH_2), 27.4 (CH_2), 29.6 (CH_2), 32.2 (CH_2), 32.8 (CH_2), 55.2 (CH), 56.0, (- OCH_3), 100.2, 105.3, 117.1, 123.4, 123.6, 126.8, 127.1, 130.0, 130.6, 131.5, 132.1, 134.8, 135.3, 156.2, 161.8, 163.8.

MS (70 eV): m/z (%): 708 (100) [M^+], 691 (12) [M^+ - OH], 677 (f) [M^+ - OMe], 527 (34) [M^+ - $\text{C}_{13}\text{H}_{25}$], 495 (78) [677 - $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$], 390 (14) [495 - $\text{C}_6\text{H}_2\text{OMe}$], 373 (12) [390 - OH] 345 (5) [373 - CO]

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 526.1 nm (1.0), 489.5 (0.60), 459.0 (0.22).

Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{max} = 534 nm, 575.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 489 nm, c = $7.2 \cdot 10^{-6}$ mol/l): Φ = 4 % bez. S-13

C₄₅H₄₄N₂O₆ [708.8]:	Ber.:	C 76.25	H 6.26	N 3.95
	Gef.:	C 76.10	H 6.28	N 3.89

3.6 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(3,4-dimethoxyphenyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **8b**

Wie **3.1** mit 57 mg (0.10 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid und 45 mg (0.30 mmol) 3,4-Dimethoxyanilin.

Ausbeute: 50 mg (71%).

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Aceton 10:1) = 0.71

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (m, br.), 3078 (w, br), 2956 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1698 (s), 1660 (vs), 1595 (s), 1578 (m), 1514 (m), 1462 (w), 1433 (w), 1404 (m), 1346 (s), 1305 (w), 1254 (m), 1220 (w), 1176 (m), 1122 (m), 1028 (w), 966 (w), 860 (w), 810 (m), 794 (w), 746 (m), 619 (w), 490 (w), 431 (w).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.76 (t, 6H, *J* = 6.6 Hz, 2 CH₃), 1.17-1.26 (m, 16H, 8 CH₂), 1.78-1.85 (m, 2H, α -CH₂), 2.15-2.22 (m, 2H, α -CH₂), 3.83 (s, -OCH₃), 3.89 (s, -OCH), 5.01-5.16 (m, 1 H, -N-CH), 6.83-6.99 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.19 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.47-8.63 (m, 8H, CH_{Perylen}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃), 23.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 29.6 (CH₂), 30.1 (CH₂), 32.2, (CH), 32.8, 55.3 (-OCH₃), 56.4 (-OCH₃), 56.5 (CH), 111.8, 112.2, 122.1, 123.4, 123.6, 126.6, 126.9, 128.1, 129.8, 130.0, 121.4, 132.0, 134.5, 135.3, 149.7, 150.1, 164.1.

MS (70 eV): m/z (%) = 708 (78) [M^+], 691 (6) [$M^+ - OH$], 526 (100) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 373 (36) [526 - $C_6H_2Me_2OH$], 345 (5) [373 - CO].

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 526.7 nm (1), 490.2 (0.60), 459.0 (0.22).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 534 nm, 576.

Fluoreszenzquantenausbeute($\lambda_{Exc.} = 489$ nm, $c = 7.0 \cdot 10^{-6}$ mol/l): $\Phi = 2$ % bez. S-13

C₄₅H₄₄N₂O₆ [708.8]:	Ber.:	C 76.25	H 6.26	N 3.95
	Gef.:	C 76.50	H 6.14	N 3.94

3.7 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(3,5-dimethoxyphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8g

Wie 3.1 mit 570 mg (1.00 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid und 770 mg (5.00 mmol) 3,5-Dimethoxyanilin.

Ausbeute: 540 mg (76 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Aceton 10:1) = 0.81

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 (w, br.), 3098 (w, br.), 2954 (m), 2927 (m), 2857 (m), 1770 (w); 1699

III. Experimenteller Teil

(s), 1662 (vs), 1594 (vs), 1578 (m), 1506 (m), 1465 (m), 1431 (m), 1405 (m), 1354 (vs), 1336 (s), 1322 (m), 1254 (m), 1218 (w), 1205 (m), 1176 M9; 1156 (m), 1127 (w), 1108 (w), 1063 (w), 966 w), 926 (vw), 852 (w), 811, (m), 796 (w), 747 (m), 728 w), 682 (w), 616 (vw), 590 (vw), 536 (vw), 496 (w), 431 (w).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 6H, J = 6.6 Hz, 2 CH₃), 1.26-1.36 (m, 16H, 8 CH₂), 1.84-1.96 (m, 2 H, α -CH₂), 2.21-2.34 (m, 2 H, α -CH₂), 3.85 (s, 6 H, -OCH₃), 5.16-5.26 (m, 1 H, -NCH), 6.54 (d, J = 2.1 Hz, 2H, CH_{ortho-Ar}), 6.63 (t, 1H, CH_{para-Ar}), 8.63-8.76 (m, 8H, CH_{Perylen}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 1.4.4 (CH₃), 23.0 (CH₂), 27.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.8 (CH₂), 55.2 (CH), 55.9 (-OCH₃), 101.9, 107.2, 123.4, 123.7, 126.8, 127.1, 129.9, 130.2, 132.2, 134.7, 135.5, 137.1, 161.8, 163.8.

MS (70 eV): m/z (%): 708 (48) [M^+], 691 (6) [M^+ - OH], 526 (100) [M^+ - C₁₃H₂₆], 495 (2) [527 - C₁₃H₂₆OMe], 391 (4), 373 (8) [390 - OH].

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 526.8 nm (1), 489.8 (0.59), 458.9 (0.22).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 533 nm, 575.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{exc.}$ = 489 nm, c = $4.2 \cdot 10^{-6}$ mol/l) : Φ = 100 % bez. S-13

C₄₅H₄₄N₂O₆ [708.8]:	Ber.:	C	76.25	H	6.26	N	3.95
	Gef.:	C	76.56	H	6.32	N	3.86

3.8 N-(1-Hexyl-heptyl)-N'-(2,6-dimethoxyphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 8h

Wie 3.1 mit 172 mg (0.30 mmol) N-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid und 138 mg (0.90 mmol) 2,6-Dimethoxyanilin.

Ausbeute: 210mg (97 %).

Schmelzpunkt: >250 °C

R_f (Kieselgel, CHCl₃/Aceton 10:1) = 0.79

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (M, br.), 2954 (m), 2927 (m), 2856 (w), 1714 (m), 1698 (s), 1658 (vs), 1595 (vs), 1579 (m), 1500 (w), 1481 (m), 1458 (w), 1434 (w), 1405 (m), 1344 (vs), 1307 (w), 1256 (m), 1200 (w), 1176 (w), 1140 (w), 1112 (m), 1034 (vw), 965 (w), 842 (w), 810 (m), 771 (w), 747 (m), 724 (w), 696 (vw), 614 (w), 494 (w), 432 (w).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 6H, J = 6.6 Hz, 2 CH₃), 1.28-1.39 (m, 16H, 8 CH₂), 1.90-1.94 (m, 2 H, α -CH₂), 2.27-2.33 (m, 2 H, α -CH₂), 3.84 (s, -OCH₃), 5.22-5.27 (m, 1H, N-CH), 6.78-6.79 (d, J = 8.4 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.31 (s, 1 H, CH_{Ar}), 7.46-7.49 (t, 1H, CH_{Ar}), 8.73 (dd, 8 H, CH_{Perylen}).

¹³C NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (CH₃), 23.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 29.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.8 (CH₂), 55.2 (CH), 56.5 (-OCH₃), 104.9, 112.8, 123.4, 123.5, 126.9, 127.2, 130.0, 130.6, 130.8, 132.1, 135.2, 156.6, 163.2.

MS (70 eV): m/z (%): 708 (100), [M⁺], 691 (13) [M⁺ - OH], 623 (4), 539 (6), 527 (78) [M⁺ - C₁₃H₂₅], 495 (40) [677 - C₁₃H₂₆], 465 (9) [M⁺ - OMe, -C₁₃H₂₈], 390 (67) [495 - C₆H₂OMe], 373 (5) [390 - OH], 345 (3) [373 - CO].

UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 526.1 nm (1), 489.2 (0.61), 458.2 (0.21).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 534 nm, 575.

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{Exc.}} = 489$ nm, $c = 4.2 \cdot 10^{-6}$ mol/l): $\Phi = 100$ % bez. S-13

C₄₅H₄₄N₂O₆ [708.8]:	Ber.:	C 76.25	H 6.26	N 3.95
	Gef.:	C 76.44	H 6.27	N 3.86

4 Synthese von Perylenfarbstoffen mit isomerisierbarer Doppelbindung

4.1 *N*-[4-(1-Phenylazo-2-phenyl)]-*N'*-(1-hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 11

250 mg (436 μ mol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid werden mit 172 mg (872 μ mol) 4-Aminoazobenzol und einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat in Imidazol 4 Stunden bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Dann werden in den noch warmen Reaktionsansatz 50 ml 2 M Salzsäure gegeben. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch unter Lichtausschluss an Kieselgel mit Chloroform : Ethanol 20 : 1 als Laufmittel. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt in wenig Chloroform gelöst, mit Methanol ausgefällt und bei 120 °C 12 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 220 mg (67 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.30.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2927 m, 2857 w, 1698 s, 1660 s, 1594 s, 1578 w, 1433 vw, 1405 w, 1343 s, 1254 m, 1176 w, 850 vw, 811 w, 747 w, 556 vw.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, 6 H, CH_3), 1.28 (m, 16 H, CH_2), 1.90 (m, 2 H, CH_2), 2.27 (m, 2 H, CH_2), 5.21 (m, 1 H, N-CH), 7.08 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.14 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.24 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.37 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.56 (m, 1 H, CH_{Ar}), 7.99 (dd, 2 H, CH_{Ar}), 8.16 (dd, 2 H, CH_{Ar}), 8.66-8.77 (m, 8 H, CH_{Ar}).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 55.3 (N-CH), 121.1 (ar. CH), 121.9 (ar. CH), 123.4 (ar. CH), 123.5 (ar. CH), 123.8 (ar. CH), 124.2 (ar. CH), 126.9 (ar. C), 127.2 (ar. C), 129.3 (ar. CH), 129.5 (ar. CH), 129.7 (ar. C), 130.0 (ar. CH), 131.7 (ar. CH), 132.4 (ar. CH), 134.7 (ar. C), 135.7 (ar. C), 137.7 (ar. C), 152.8 (ar. C), 153.1 (ar. C), 163.9 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 755 (18), 754 (41), 753 (78) [M^+], 665 (26), 664 (57), 649 (18), 648 (39), 572 (22), 571 (48), 570 (35), 482 (47), 481 (73), 466 (48), 465 (100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 460$ (20500), 490 (52800), 527 (86400).

Fluoreszenzquantenausbeute ($c = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 16 \%$ (bezogen auf S-13).

$\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4$ [752.9]:	Ber.:	C 78.17	H 5.89	N 7.44
	Gef.:	C 77.11	H 6.72	N 7.60

4.2 4,4'-Bis-[N-(1-Hexyl-heptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)-N'-yl] azobenzol 13

114 mg (0.20 mmol) *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4-tetracarbonsäure-dicarboximid-9,10-anhydrid werden in 2 g Imidazol gelöst. Nach Zugabe einer Spatelspitze Zinkacetat und 16.98 mg (0.08 mmol) 4,4'-Azodianilin wird auf 140 °C erhitzt und 4 Stunden gerührt.

Durch Zugabe von 60 ml 2N Salzsäure wird das Produkt ausgefällt und mit reichlich Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird über Nacht bei 120 °C getrocknet. Der rote Feststoff wird in 400 ml Chloroform gelöst und auf Kieselgel aufgebracht. Durch den geringen R_f -Wert wird der Farbstoff am Anfang der Chromatographiesäule konzentriert. Die Reinigung erfolgt dann mit Chloroform/Ethanol 30:1. Man erhält einen sehr schwerlöslichen roten Feststoff.

Ausbeute: 35 mg (13 %).

R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.05

R_f (Kieselgel/ CHCl_3 /EtOH 30:1) = 0.63

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 12H, CH_3), 1.24 (m, 32H, CH_2), 1.90 (m, 4H, CH_2), 2.44 (m, 4H, CH_2), 5.19 (m, 2H, CH-N), 7.58 (d, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.20 (d, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.69 (m, 16H, arom.).

Monochromophor mit freier Aminogruppe 12:

Ausbeute: 42 mg (27 %).

R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.01

R_f (Kieselgel/ CHCl_3 /EtOH 30:1) = 0.35

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.85(t, 6H, CH_3), 1.26-1.35 (m, 16H, CH_2), 1.61 (s, 2H, NH_2), 1.90 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.27 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 5.21 (m, 1H, $\alpha\text{-CH}$),

MS (70 eV): m/z (%) = 769 (1), 768 (4), 767 [M^+] (7), 663 (2), 647 (1), 587 (2), 586 (4), 574 (2), 573 (9), 572 (22), 481 (3), 392 (16), 391 (55), 390 (100), 373 (8), 345 (7), 320 (3), 262 (1), 120 (8), 92 (7), 55 (3).

4.3 4,4'-Bis-[*N*-(1-octylnonyl)perylene-3,4 :9,10-bis(dicarboximid)-*N'*-yl] azobenzol 13a

126 mg (0.20 mmol) *N*-(1-octylnonyl)-perylene-3,4-tetracarbonsäure-dicarboximid-9,10-anhydrid werden in 2 g Imidazol gelöst. Nach Zugabe einer Spatelspitze Zinkacetat und 17 mg (0.08 mmol) 4,4'-Azodianilin wird auf 140 °C erhitzt und 4 Stunden gerührt.

Durch Zugabe von 60 ml 2N Salzsäure wird das Produkt ausgefällt und mit reichlich Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird über Nacht bei 120 °C getrocknet. Der rote Feststoff wird in 400 ml Chloroform gelöst und auf Kieselgel aufgebracht. Durch den geringen R_f -Wert wird der Farbstoff am Anfang der Chromatographiesäule konzentriert. Die Reinigung erfolgt dann mit Chloroform/Ethanol 30:1. Man erhält einen sehr schwerlöslichen roten Feststoff.

Ausbeute: 30 mg (10 %).

R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.05

R_f (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 30:1) = 0.63

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm^{-1} s br., 2924 m, 2654 m, 1698 s, 1659 s, 1594 s, 1578 m, 1497 w, 1459 w, 1432 w, 1405 m, 1342 s, 1254 m, 1174 w, 1124 w, 1015 w, 966 w, 848 w, 812 m, 799 w, 783 w, 748 m, 616 w, 561 w, 492 w, 430 w.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 12H, CH_3), 1.24 (m, 48H, CH_2), 1.90 (m, 4H, CH_2), 2.44 (m, 4H, CH_2), 5.19 (m, 2H, CH-N), 7.58 (d, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.20 (d, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.69 (m, 16H, arom.).

4.4 4,4'-Bis-[*N*-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)-*N'*-yl] azobenzol 13b

125 mg (190 μmol) *N*-(1-Nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid werden mit 20 mg (95 μmol) 4,4'-Azodianilin und einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat in Imidazol 4 Stunden bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. Dann gibt man in den noch warmen Reaktionsansatz 50 ml 2 M Salzsäure. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine kurze Vorsäule mit Aluminiumoxid aufgetragen, um das Edukt zu entfernen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform : Ethanol 20 : 1. Zur Trennung der Produkte wird das Rohprodukt auf eine mit Kieselgel gefüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man zunächst ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform /Ethanol 100 : 1 bei 10 bar Druck. Nach Abtrennung der ersten Fraktion wechselt man zu einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Ethanol 20 : 1 und eluiert die zweite Fraktion

Produkt A (Bichromophor 13b):

Ausbeute: 25 mg (18 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Ethanol 15:1): 0.58.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435 \text{ cm}^{-1}$, 2924 m, 2852 w, 1652 s, 1595 m, 1428 w, 1396 w, 1343 w, 1195 w, 1179 w, 1087 w, 810 w, 724 m, 574 w.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76$ (t, 12 H, CH_3), 1.24 (m, 56 H, CH_2), 1.80 (m, 4 H, CH_2), 2.17 (m, 4 H, CH_2), 5.12 (m, 2 H, N-CH), 6.69 (dd, 2 H, ar. H), 7.41 (dd, 2 H, ar. H), 7.78 (dd, 2 H, ar. H), 8.11 (dd, 2 H, ar. H), 8.46-8.69 (m, 16 H, ar. H).

$^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (4 CH_3), 23.0 (4 CH_2), 27.4 (4 CH_2), 29.7 (4 CH_2), 29.9 (12 CH_2), 32.3 (4 CH_2), 32.8 (4 CH_2), 55.0 (2 N-CH), 114.7 (ar. CH), 123.1 (ar. CH), 123.3 (ar. CH), 123.5 (ar. CH), 125.5 (ar. CH), 126.5 (ar. C), 126.9 (ar. C), 127.1 (ar. CH),

129.5 (ar. CH), 129.7 (ar. C), 130.9 (ar. C), 131.4 (ar. C), 132.1 (ar. C), 134.3 (ar. C), 135.4 (ar. C), 135.6 (ar. C), 163.7 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 1495 (1), 749 (18), 748 (31), 657 (29), 483 (14), 482 (38), 481 (49), 392 (17), 391 (54), 390 (100), 373 (17).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 459 (37100), 490 (96900), 526 (158000).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 533 nm

Fluoreszenzquantenausbeute (λ_{exc} = 490 nm ; c = 3.1·10⁻⁶ mol/l): Φ = 66 % bez. S-13.

Produkt B (Monochromophor mit freier Amingruppe 12b):

Ausbeute: 15 mg (19 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl₃ / Ethanol 15:1): 0.35.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹, 2923 s, 2853 m, 1701 m, 1659 m, 1594 m, 1462 vw, 1340 w, 1252 vw, 811 vw.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.74 (t, 6 H, CH₃), 1.11 (m, 28 H, CH₂), 1.70 (m, 2 H, CH₂), 2.10 (m, 2 H, CH₂), 5.16 (m, 1 H, N-CH), 6.76 (dd, 2 H, ar. H), 7.08 (dd, 2 H, ar. H), 7.43 (dd, 2 H, ar. H), 8.02 (dd, 2 H, ar. H), 8.43-8.67 (m, 8 H, ar. H).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (2 CH₃), 23.0 (2 CH₂), 27.4 (2 CH₂), 29.7 (2 CH₂), 29.9 (6 CH₂), 32.3 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 55.0 (N-CH), 114.7 (ar. CH), 123.1 (ar. CH), 123.3 (ar. CH), 123.5 (ar. CH), 125.5 (ar. CH), 126.5 (ar. C), 126.9 (ar. C), 127.1 (ar. CH), 129.5 (ar. CH), 129.7 (ar. C), 130.9 (ar. C), 131.4 (ar. C), 132.1 (ar. C), 134.3 (ar. C), 135.4 (ar. C), 135.6 (ar. C), 163.7 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 851 (4) [M^+], 850 (16), 849 (51), 848 (96), 669 (13), 668 (45), 667 (100), 666 (39), 485 (26), 484 (44), 483 (27), 55 (13).

4.5 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-acrylsäurephenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **43a**

257 mg (45 μ mol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid- 9,10-carboximid **3b**, 3 mg Zinkacetatdihydrat und 3 g Imidazol werden vorgelegt und geschmolzen. Anschließend gibt man 135 mg (68 μ mol) 4-Aminozimtsäure in die Schmelze und lässt 4 Stunden bei 120 °C rühren. Die rote Lösung wird mit 2 N HCl versetzt, der Niederschlag altern gelassen und abfiltriert. Der rote Feststoff wird über Nacht bei 120 °C getrocknet, in wenig $CHCl_3$ gelöst und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform /Eisessig/EtOH 1:1:1 gereinigt. Das Produkt eluiert als letzte Fraktion. Das erhaltene Produkt wird getrocknet und in $CHCl_3$ gelöst. Anschließend wird mit 2N NaOH extrahiert, die organische Fraktion über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält einen dunkelroten Feststoff, der jedoch immer noch stark verunreinigt ist.

Ausbeute: 42 mg (13.3 %).

Schmelzbereich: bei 200-250 °C

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (m, 6 H), 1.24 (m, 24 H), 1.90 (m, 2H), 5.22 (m, 1H), 7.19 (m), 7.51 (d, 2 H), 8,13 (d, 2 H).

MS (70 eV) (EI), m/z (%): 718 (1) [M^+], 676 (24), 629 (43), 628 (40), 494 (90), 390 (100), 373 (21).

4.6 1-Nitro-*N,N'*-bis-(1-hexyl-heptyl)perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximid)⁵⁴ 14

2.28 g (3.02 mmol) *N,N'*-Bis-(1-hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden in 200 ml Dichlormethan vorgelegt. Man fügt 5 ml Methansulfonsäure als Katalysator zu und gibt zu der intensiv roten Lösung unter TLC-Kontrolle so viel einer 0.2 M Lösung von N₂O₄ in Dichlormethan (im Verlauf von ca. 2 Stunden) bis das Edukt vollständig umgesetzt wurde. Man setzt die N₂O₄-Lösung in kleinen Portionen zu, um das Entstehen des zweifach nitrierten Produkts möglichst gering zu halten. Im Verlauf der Reaktion färbt sich die Lösung weinrot. Nach Zugabe von 100 ml Wasser werden die Phasen getrennt und nach Trocknen mit MgSO₄ aus der organischen Phase das Lösungsmittel entfernt.

Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel und Chloroform als Laufmittel gereinigt. Man erhält einen dunkelroten amorphen Feststoff.

Ausbeute: 2.22 g (90 %).

R_f (Kieselgel, Chloroform) = 0.84.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3069 cm⁻¹ w, 2926 s, 2855 m, 1702 s, 1662 s, 1597 m, 1536 m, 1458 w, 1427 w, 1403 m, 1339 s, 1269 m, 1183 w, 1115 w, 916 w, 855 w, 746 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.71-0.76 (m, 12 H, 4 CH₃), 1.11-1.21 (m, 32 H, CH₂), 1.67-1.73 (m, 4 H, CH-CH₂), 1.84-1.92 (m, 4 H, CH-CH₂), 5.20-5.29 (m, 2 H, N-CH), 7.19 (s, 1 H, Perylen), 8.24-8.69 (m, 6 H, Perylen).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (4 CH₃), 23.0 (2 CH₂), 23.9 (2 CH₂), 27.3 (2 CH₂), 29.5 (2 CH₂), 29.6(2 CH₂), 30.3(2 CH₂), 31.3(2 CH₂), 32.1(2 CH₂), 55.0 (2 CH), 122.2 (2 CH), 123.0 (2 CH), 127.3 (2 CH), 128.7 (CH), 130.0 (2 quart. C), 132.4 (2 quart. C), 135.4 (2 quart. C), 136.5 (2 quart. C), 146.7 (C-NO₂), 163.2 (2 quart. C), 164.3 (2 quart. C).

MS (70 eV): *m/z* (%): 801 (16), 800 (56), 799 (100) [*M*⁺], 783 (7), 771 (9), 770 (14), 620 (8), 619 (30), 618 (65), 617 (55) [*M*⁺ - C₁₃H₂₆], 438 (9), 437 (32), 436 (41), 435 (50) [*M*⁺ - 2·C₁₃H₂₆], 406 (14), 405 (17), 404 (7), 403 (8), 402 (7), 392 (9), 391 (27), 390 (58), 389 (8) [*M*⁺ - 2·C₁₃H₂₆ - NO₂], 344 (8).

4.7 1-Amino-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid)⁵⁴ 15

2.22 g (2.72 mmol) 1-Nitro-*N,N'*-bis-(1-hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden in 100 ml THF gelöst. Dazu gibt man 350 mg (19.4 mmol) Eisenpulver und 11 ml konzentrierte Salzsäure. Nun wird die Lösung ca. 30 min unter Rückfluss erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar ist. Während der Reaktion verfärbt sich die Lösung durch die Reduktion von Weinrot nach Tiefblau. Die Reaktionsmischung wird mit 100 ml Wasser ausgefällt, der entstehende Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel gereinigt.

Man erhält einen amorphen blauen Feststoff.

Ausbeute: 2.01 g (96 %).

R_f (Kieselgel, CHCl_3) = 0.34.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3349 cm^{-1} m (N-H), 3243 w (N-H), 2956 m, 2925 s, 1693 s, 1651 s, 1614 s, 1602 s, 1589 s, 1573 s, 1565 m, 1512 w, 1465 m, 1428 s, 1397 w, 1373 m, 1339 s, 1312 m, 1269 m (C-N), 1253 m, 1180 w, 1125 w, 845 w, 809 s, 750 m, 725 w, 614 m, 535 s.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.79-0.85 (m, 12 H, 4 CH_3), 1.21-1.29 (m, 32 H, CH_2), 1.79-1.86 (m, 4 H, CH-CH_2), 2.20-2.27 (m, 4 H, CH-CH_2), 5.12-5.18 (m, 2 H, 2 N-CH), 7.25 (s, 1 H, Perylen), 8.00 (s, 2 H, NH_2), 8.18 (d, J = 9 Hz, 2 H, Perylen), 8.40-8.62 (m, 2 H, Perylen), 8.68 (d, J = 8 Hz, 2 H, Perylen).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (2 CH_3), 22.9 (2 CH_2), 27.2 (2 CH_2), 29.5 (2 CH_2), 30.0 (2 CH_2), 31.8 (2 CH_2), 32.1 (2 CH_2), 32.7 (2 CH_2), 36.8 (2 CH_2), 55.3 (2 CH), 123.3 (2 CH), 124.3 (2 CH), 126.8 (2 CH), 127.9 (CH), 129.5 (2 quart. C), 131.8 (2 quart. C), 133.3 (2 quart. C), 135.8 (2 quart. C), 148.0, (C- NH_2), 163.2 (2 quart. C), 164.3 (2 quart. C).

MS (70 eV): m/z (%): 771 (14), 770 (52), 769 (100) [M^+], 753 (5) [$M^+ - NH_2$], 589 (5), 588 (14), 587 (11) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 407 (9), 406 (36), 405 (54) [$M^+ - 2 \cdot C_{13}H_{26}$].

4.8 1-[4-Aza-1-*N,N*-dimethylaminophenyl]-*N,N'*-bis(1-hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 17

0.10 g (0.13 mmol) 1-Amino-*N,N'*-bis(1-hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden in 100 ml Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung wird der blauen Lösung im Verlauf einiger Stunden so lange eine 0.2 M N_2O_4 -Lösung zugetropft bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar ist. In die nun rote Lösung gibt man 24 mg (0.2 mmol) *N,N*-Dimethylanilin und lässt eine Stunde bei Raumtemperatur reagieren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Man erhält einen rotbraunen Feststoff.

Ausbeute: 9.9 mg (8.5 %).

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.96.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm^{-1} m (N-H), 2956 s, 2925 s, 2856 s, 1697 s, 1656 s, 1599 s, 1455 w, 1409 w, 1333 s, 1248 m, 1144 m, 943 w, 810 w, 748 w.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.98-1.15 (m, 12 H, 4 CH_3), 1.26-1.45 (m, 32 H, 16 CH_2), 1.82-1.97 (m, 4 H, 2 CH_2), 2.05-2.18 (m, 4 H, 2 CH_2), 3.15 (s, 6 H, 2 N- CH_3), 5.10-5.18 (m, 2 H, 2 CH), 6.98 (d, $J=12$ Hz, 2 H, 2 CH), 8.02 (d, $J=13$ Hz, 2 H, 2 CH), 8.69-8.96 (m, 7 H, Perylen).

MS (70 eV): m/z (%): 901 (4) [M^+], 900 (6), 860 (13), 859 (20), 788 (10), 770 (11), 769 (23),

755 (31), 754 (56) [$M^+ - C_8H_{10}N_3$], 737 (10), 600 (13), 599 (20), 574 (16), 573 (42), 572 (46) [$M^+ - C_8H_{10}N_3 - C_{13}H_{26}$], 425 (11), 424 (17), 423 (12), 422 (17), 406 (14), 405 (25), 404 (16), 392 (22), 391 (68), 390 (100) [$M^+ - C_8H_{10}N_3 - 2 C_{13}H_{26}$], 373 (11).

4.9 1-(4-Aminophenyl)-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 18

50.0 mg (0.065 mmol) 1-Amino-*N,N'*-bis(1-hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden in 100 ml Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung wird der blauen Lösung im Verlauf einiger Stunden so lange N_2O_4 -Lösung zugetropft bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar ist. In die nun rote Lösung gibt man 9.1 mg (0.10 mmol) Anilin und lässt eine Stunde bei Raumtemperatur reagieren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abrotiert und der Rückstand säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Man erhält einen intensiv roten Feststoff.

Ausbeute: 6.7 mg (12 %).

R_f (Kieselgel, CH_2Cl_2) = 0.89.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3435\text{ cm}^{-1}$ s (N-H), 2954 s, 2926 s, 2856 m, 1697 s, 1657 s, 1592 s, 1455 m, 1406 m, 1334 s, 1249 m, 810 w, 749 w.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.92\text{-}0.98$ (m, 12 H, 4 CH_3), 1.32-1.54 (m, 32 H, 16 CH_2), 1.85-1.93 (m, 4 H, 2 CH_2), 2.10-2.19 (m, 4 H, 2 CH_2), 5.23-5.32 (m, 2 H, 2 CH), 8.62-8.74 (m, 9 H, 7 CH_{Perylen} , 2 CH_{Anilin}), 9.68 (d, $J = 12$ Hz, 2 H, 2 CH).

MS (70 eV): m/z (%): 997 (1), 922 (10), 921 (15), 847 (19), 846 (60), 845 (100) [M^+], 844 (17), 843 (22), 770 (41), 769 (73), 754 (14), 665 (10), 664 (27), 663 (28) [$M^+ - C_{13}H_{26}$], 588 (20), 587 (24), 572 (10), 483 (11), 482 (35), 481 (44) [$M^+ - 2 C_{13}H_{26}$], 480 (15), 425 (10), 424 (15), 418 (10), 407 (15), 406 (46), 405 (71), 404 (17), 391 (17), 390 (25), 78 (20), 69 (12), 55 (20).

4.10 *N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-9-nitro-perylen-3,4-dicarboximid **20** ¹⁰⁴

0.50 g (0.98 mmol) *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid werden in 50 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Unter Lichtausschluss werden rasch 6 ml einer 0.2 M N_2O_4 -Lösung in Dichlormethan zugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Unter TLC-Kontrolle werden weitere 6 ml Distickstofftetraoxid-Lösung zugegeben und das Gemisch weitergerührt. Insgesamt werden in kleinen Portionen von je 2 ml weitere 6 ml N_2O_4 zugesetzt bis zum Auftreten eines zweiten Spots knapp oberhalb des Produktes, der von dem zweifach nitrierten Produkt stammt. Nach insgesamt 44 Stunden wird die Reaktion durch die Zugabe von 30 ml Wasser abgebrochen. Man fängt die organische Phase auf und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Dichlormethan. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wird das in Chloroform gelöste Produkt auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und mit Chloroform fraktioniert eluiert.

9-Nitro-*N*-(2,5-di-*tert*-Butylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid **20**:

Ausbeute: 186 mg (33 %)

R_f (Kieselgel/ $CHCl_3$) = 0.46

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm^{-1} m br., 2959 s, 2925 s, 2855 m, 1710 s, 1669 vs, 1594 m, 1565 m, 1534 m, 1465 w, 1405 w, 1352 vs, 1316 w, 1292 w, 1247 w, 1204 w, 1171 vw, 1142 w, 1038

w, 839 w, 813 w, 757 w, 730 w, 697 w, 630 vw, 604 vw.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (m), 1.29 (s, 9 H, CH₃), 1.31 (s, 9 H, CH₃), 4.2 (m), 6.95 (s), 7.35 (d), 7.45 (m), 7.6 (m), 7.7 (m), 8.0 (m), 8.1 (m), 8.45 (m), 8.75 (m).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 29.4, 31.2, 31.8, 34.3, 35.6, 121.1, 121.7, 121.9, 124.4, 125.0, 126.5, 126.9, 127.3, 127.6, 128.1, 128.9, 129.2, 132.0, 132.4, 133.0, 133.2, 133.9, 138.3, 143.8, 146.3, 150.2

MS (70 eV): m/z (%) = 554 (10) [M^+], 540 (13), 539 (11), 537 (7), 525 (14), 524 (31), 507 (7), 502 (7), 501 (21), 499 (22), 498 (100), 497 (264) [$M^+ - tBu$], 484 (14), 483 (38), 482 (10), 469 (12), 468 (51), 467 (99), 466 (35), 465 (77), 453 (13), 452 (49), 451 (103), 450 (14), 449 (18), 437 (22), 436 (26), 435 (38), 434 (7), 264 (9).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 531 nm.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 511 nm (1.00), 409 (0.17).

9,10-Di-nitro-*N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid 20a

Ausbeute: 125 mg (20 %)

R_f (Kieselgel/CHCl₃) = 0.54

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ m br., 3056 vw, 2957 s, 2924 vs, 2854 s, 1714 m, 1673 s, 1597 m, 1574 w, 1561 w, 1540 s, 1517 w, 1465 w, 1406 w, 1346 vs, 1315 w, 1249 w, 1206 w, 1138 vw, 1071 vw, 1042 w, 912 w, 848 w, 827 w, 814 w, 794 vw, 780 vw, 768 vw, 755 w, 732 m, 698 w, 690 w, 631 w, 594 w, 566 vw, 519 vw, 491 vw, 474 vw, 417 vw.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 9 H, CH_3), 1.33 (s, 9 H, CH_3), 6.95 (s), 7.5 (m), 7.6 (m), 7.7 (t), 8.15 (dd), 8.84 (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1, 22.7, 29.8, 31.2, 31.8, 34.3, 35.6, 121.5, 123.2, 126.8, 127.4, 127.6, 128.2, 129.1, 130.2, 131.8, 133.5, 134.0, 143.8, 147.4, 150.5$.

MS (70 eV): m/z (%) = 599 (5) [M^+], 543 (100), 542 (275) [$M^+ - t\text{Bu}$], 512 (43), 510 (75), 497 (43), 496 (70), 482 (43), 481 (62), 480 (142), 464 (49), 450 (55), 97 (53), 85 (45), 83 (44), 71 (59), 69 (54), 57 (144), 55 (59), 43 (64), 41 (65).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 518 \text{ nm}$.

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 533 (1.00), 575 (0.36), 618 (0.06)$

Bei der Wiederholung des Experimentes wurde ein präparatives Dünnschichtchromatogramm angefertigt, durch welches die oben angesprochene aufgetretene Zwischenstufe isoliert werden konnte.

Zwischenstufe 20b:

R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.29

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 9 H, CH_3), 1.33 (s, 9 H, CH_3), 7.0 (s), 7.45 (d), 7.6 (d), 7.85 (t), 8.35 (d), 8.55 (m), 8.7 (d).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz CDCl_3): $\delta = 30.1, 31.6, 32.1, 34.7, 35.9, 122.1, 122.2, 122.8, 123.0, 123.8, 125.0, 126.0, 128.1, 129.2, 130.3, 132.2, 132.6, 135.2, 136.7, 144.2, 150.5, 165.0$.

MS (70 eV): m/z (%) = 538 (3), 526 (4), 525 (9), 509 (2), 508 (5), 499 (8), 498 (32), 497 (100), 483 (4), 482 (4), 481 (6), 469 (3), 468 (22), 467 (62), 459 (2), 453 (5), 452 (14), 451 (29), 438 (3), 437 (7), 436 (4), 435 (12), 421 (3), 420 (2), 419 (4), 390 (2), 378 (2), 336 (3), 321 (2), 303 (2), 293 (2), 292 (2), 291 (3), 276 (3), 275 (4), 266 (3), 265 (4), 264 (4), 263 (2), 251 (3), 250 (3), 249 (4), 248 (3), 212 (3), 207 (3), 128 (3), 115 (3), 57 (10), 44 (10), 41 (7).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 483 (0.90), 511 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 543 (1.00), 583 (0.67).

4.11 9-Amino-*N*-(2,5-di-*tert*-Butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid 21

186 mg (0.34 mmol) 9-Nitro-*N*-(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid werden in 30 ml trockenem THF gelöst und mit 2 Spatelspitzen Eisen-Pulver versetzt. Zu dieser Suspension werden 5 ml konzentrierte Salzsäure zugefügt und das Reaktionsgemisch 3 h auf 85-88 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen erhält man eine rote Lösung mit einem farblosen Niederschlag. Die stark saure Lösung wird mit 20 ml Wasser und 20 ml 2 N KOH ausgeschüttelt, wobei sich eine zunehmende Trübung durch die Bildung eines braunschwarzen Niederschlages einstellt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 30 ml CHCl₃ extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum soweit eingeeengt, dass gerade kein Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und mit CH₂Cl₂ eluiert. Man erhält das Produkt nach einem geringen Vorlauf als violette Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen.

Man erhält ein tiefviolettes Pulver.

Ausbeute: 162 mg (91 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3425 \text{ cm}^{-1}$ w, br., 2959 vs, 2928 vs, 2859 s, 1729 s, 1657 w, 1601 w, 1463 m, 1381 w, 1273 s, 1123 m, 1073 m, 809 w, 743 w.

MS (70 eV): $m/z = 549$ (18), 526 (9), 525 (44), 524 (79), 507 (19), 491 (10), 477 (12), 469 (18), 468 (100), 467 (350), 465 (9), 453 (20), 452 (42), 451 (65), 437 (12), 435 (14), 336 (16), 292 (8), 291 (18), 290 (11), 289 (8), 267 (8), 266 (16), 265 (24), 264 (27), 115 (8), 57 (26), 55 (9), 44 (18), 41 (22).

UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 407$ (0.26), 530 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} (I_{\text{rel}}) = 535$ (1.00), 580 (0.45).

4.12 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(propanonyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 23

Man erhitzt 1.00 g (1.75 mmol) *N*-(1-Hexylheptyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid), 178 mg (1.93 mmol) Chloraceton und 367 mg (2.63 mmol) Kaliumcarbonat in Dimethylformamid einen Tag bei 100 °C unter Rückfluss. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser gestoppt. Das Produkt wird dreimal mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Ethanol 30: 1.

Ausbeute: 760 mg (69 %) roter Feststoff.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3391 \text{ cm}^{-1}$, 2928 s, 2857 w, 1699 s, 1659 s, 1595 m, 1405 w, 1355 m, 1254 m, 1176 w, 1082 w, 809 w, 744 w, 612 vw.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 6 H, CH_3), 1.27 (m, 16 H, CH_2), 1.63 (m, 2 H, CH_2), 2.28 (m, 2 H, CH_2), 2.38 (s, 3 H, CH_3CO), 5.07 (s, 2 H, CH_2CO), 5.21 (m, 1 H, N-CH), 8.66-8.77 (m, 8 H, ar. H).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (2 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 23.2 (CH_2), 27.3 (2 CH_2), 27.8 (CH_3CO), 29.6 (2 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 49.8 (CH_2CO), 55.2 (N-CH), 123.0 (ar. C), 123.3 (ar. CH), 123.7 (ar. CH), 126.6 (ar. C), 126.8 (ar. C), 129.9 (ar. C), 132.0 (ar. CH), 134.8 (ar. C), 135.4 (ar. C), 162.9 (NC=O), 203.2 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 628 (34) [M^+], 448 (26), 447 (80), 446 (93), 405 (30), 404 (100), 403 (73).

4.13 2-(1-(2,5-dimethyl-3-furyl)-ethyliden)-bernsteinsäure-diethylester⁶⁵ 26

3.7 g (21.0 mmol) Diethylsuccinat, 3.0 g (21.0 mmol) 3-Acetyl-2,5-dimethylfuran **25** und 2.4 g (21.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden unter Schutzgas über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen dunkelbraunen Lösung gibt man Wasser und trennt die wässrige Phase ab. Diese wird mit 2 M Salzsäure angesäuert und dann dreimal mit Diethylether extrahiert. Man trocknet über Natriumsulfat, filtriert das Trockenmittel ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der entstandene Halbester wird mit 1.6 g (21.0 mmol) Acetylchlorid in absolutem Ethanol zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend rührt man den Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung erfolgt analog der des Halbesters. Das Produkt wird über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel verwendet man *iso*-Hexan/Essigsäureethylester 6: 1. Das Produkt, welches sich in der letzten Fraktion befindet, wird mit reinem Essigsäureethylester eluiert. Man erhält eine nahezu farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.95 g (32 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3411 (m), 2962 (s), 2936 (s), 2875 (m), 1722 (s), 1459 (m), 1367 (s), 1237 (m), 1178 (m), 1098 (w), 1065 (w), 1032 (w), 954 (w), 843 (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.2-1.3 (m, 6 H, COO-CH₂-CH₃), 1.99 (s, 3 H, CH₃), 2.04 (s, 3 H, CH₃), 2.22 (s, 3 H, CH₃), 2.26 (s, 3 H, CH₃), 2.28 (s, 3 H, CH₃), 2.62 (s, 2 H, CH₂), 4.03-4.24 (m, 2H, COO-CH₂-CH₃).

MS (70 eV): *m/z* (%): 294 [*M*⁺] (62), 249 (34), 221 (26), 202 (98), 175 (100), 174 (89), 147 (68), 43 (23).

4.14 *N*-(4-Acetylphenyl)-*N'*-(1-butylpentyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **27**

500 mg (966 μ mol) *N*-(1-Butylpentyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid **3a** werden mit 260 mg (1.92 mmol) 4-Aminoacetophenon und einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat in Imidazol 4 Stunden bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. In den noch warmen Reaktionsansatz werden 50 ml 2 M Salzsäure gegeben, der Niederschlag über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Entfernung des Eduktes trägt man das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst auf eine mit Aluminiumoxid befüllte, kurze Chromatographiesäule auf. Als Laufmittel wird ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Ethanol 20:1 verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt sofort weiter umgesetzt.

Ausbeute: 610 mg (99 %), schwarzbrauner Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl₃ / Ethanol 10:1): 0.88.

MS (70 eV): *m/z* (%) = 635 (19), 634 (44) [*M*⁺], 620 (26), 619 (35), 509 (70), 508 (100), 494 (46), 493 (58), 373 (52).

4.15 Darstellungsversuch von *N*-[4-[2-[(3-Ethoxyoxycarbonyl)-5-(2,5-dimethylfuryl)-4-carboxy]hexa-2,4-dienyl]phenyl]-*N'*-(1-butylpentyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid

432 mg (680 μ mol) *N*-(4-Acetyl-phenyl)-*N'*-(1-butylpentyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 200 mg (680 μ mol) Diethyl-[1-(2,5-dimethylfuryl)-ethyliden]-bernsteinsäureester und 80 mg (710 mmol) Kalium-*tert*-butylat in absolutem Toluol unter Argonatmosphäre 20 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nachdem unter TLC Kontrolle visuell keine weitere Umsetzung erkennbar ist, wird die Reaktion durch Zugabe von 2 N HCl abgebrochen.

Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

4.16 *N*²-*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3 :8,9 ;11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid

6.00 g (7.96 mmol) *N,N'*-Bis-(1-hexylheptyl)-perylene-3,4 :9,10-bis(dicarboximid) werden in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid unter Zugabe von 3 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 3.88 g (15.92 mmol) *p*-Chloranil lässt man 7 Tage bei 135 °C rühren (Innentemperatur !). Der noch warme Ansatz wird in 600 ml 2 N Salzsäure gegossen und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende braune Niederschlag wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 120 °C getrocknet. Durch Chromatographieren über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel kann nicht umgesetztes Edukt sowie *p*-Chloranil abgetrennt werden. Die Produktfraktion wird dann mit Chloroform/Eisessig 10 :1 eluiert.

Ausbeute : 4.60 g (68 %) orangegelber Feststoff.

Schmp. : >200 °C

***R*_f (Kieselgel, Chloroform/Eisessig 10 :1) :** 0.84.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ m, 2927 s, 2857 m, 1847 w, 1776 w, 1703 s, 1661 s, 1625 w, 1597 m, 1487 w, 1419 m, 1396 w, 1366 w, 1320 s, 1268 m, 1171m, 1016 w, 954 w, 912 w, 847 w, 812 m, 763 w, 749 w, 718 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (t, 12 H, 4CH₃), 1.10-1.42 (m, 32 H, 16 CH₂), 1.88-1.99 (m, 4H, α -CH₂), 2.23-2.42 (m, 4H, α -CH₂), 5.26 (m, 2H, N-CH), 9.21 (s, 2H, CH_{Perylen}), 9.42 (d, 2H CH_{Perylen}), 10.23 (s, 2H, CH_{Perylen}).

MS (70 eV): *m/z* (%): 848 (33) [*M*⁺], 669 (21), 668 (59), 667 (100), 666 (24), 497 (6), 488 (6) 487 (6), 486 (88), 485 (93), 484 (35), 468 (15), 467 (4), 412 (14), 395 (10).

4.17 *N*²-*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3,8,9,11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9:11,12-tris(dicarboximid) 29

1.00 g (1.17 mmol) *N*²-*N*³-Bis(1-hexylheptyl)-benzo[ghi]perylene-2,3:8,9;11,12-hexacarbonsäure-2,3:8,9-bis(dicarboximid)-11,12-anhydrid werden mit 6 g Imidazol homogen vermennt. Dazu gibt man 4.57 g (47.2 mmol) fein pulverisierte Amidoschwefelsäure und rührt 4 h bei 160 °C unter Argonatmosphäre. Nach Beendigung der Reaktion lässt man abkühlen, spült den Ansatz mit 400 ml 2 N Salzsäure aus dem Kolben und rührt eine weitere Stunde. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 120 °C im Trockenschrank.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform/Aceton 15 : 1.

Ausbeute : 0.91 g (92 %) hellgelber Feststoff.

Schmp. : >260 °C.

***R*_f (Kieselgel, Chloroform/Aceton 15 :1) :** 0.65.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ s, 2927 s, 2857 m, 1773 w, 1733 m, 1706 s, 1664 s, 1625 m, 1595 w, 1522 w, 1458 w, 1415 m, 1365 m, 1346 m, 1319 s, 1267 w, 1174 w, 958 w, 944 w, 812 m, 766 m, 659 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (t, 12 H, 4 CH₃), 1.10-1.42 (m, 32 H, 16 CH₂), 1.88-2.00 (m, 4 H, α -CH₂), 2.23-2.42 (m, 4 H, α -CH₂), 5.28 (m, 2 H, N-CH), 8.64 (s, 1 H, N-H), 9.22 (s, 2 H, CH_{Perylen}), 9.42 (d, 2 H, CH_{Perylen}), 10.21 (s, 2 H, CH_{Perylen}).

MS (70 eV): *m/z* (%): 847 (31) [*M*⁺], 830 (3), 762 (4), 666 (84), 581 (2), 510 (1), 496 (7), 484 (100), 466 (15), 438 (4), 413 (3), 382 (1).

4.18 *N*-(2-Bromethenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **28**

1.00 g (5.38 mmol) 1,2-Dibromethen und 2.0 g (14 mmol) Kaliumcarbonat in Dimethylformamid werden unter Schutzgas (N₂) und Rückfluss auf 100 °C erhitzt. 100 mg (174 μ mol) *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden in Dimethylformamid gelöst und mit einer Spritzenpumpe innerhalb von 3 Stunden dem Reaktionsansatz zugetropft. Der Reaktionsansatz wird weitere 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt, dann Wasser zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Das Rohprodukt wird abgesaugt und im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Aluminiumoxid befüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Ethanol 30 : 1. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird das Produkt bei 120 °C getrocknet.

Ausbeute: 61 mg (52 %), dunkelroter Feststoff.

***R_f* (Kieselgel, CHCl₃ / Ethanol 30:1):** 0.54.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2960 s, 2930 s, 2860 m, 1728 s, 1659 w, 1595 w, 1463 m, 1383 w, 1344 w, 1274 s, 1123 m, 1073 m, 744 w.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (t, 6 H, CH_3), 1.34 (m, 16 H, CH_2), 1.68 (m, 2 H, CH_2), 2.08 (m, 2 H, CH_2), 5.19 (m, 1 H, N-CH), 7.53 (d, 1 H, CH-Br), 7.70 (d, 1 H, CH-N), 8.66-8.75 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 23.4 (2 CH_2), 24.2 (2 CH_2), 29.3 (2 CH_2), 30.8 (2 CH_2), 39.1 (N-CH), 129.2 (CH-Br), 131.3 (CH-N), 132.9 (ar. C), 168.2 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 678 (7) [M^+], 598 (13), 597 (19), 416 (75), 415 (100), 391 (44), 390 (77), 149 (40).

5 Synthese von Perylenfarbstoffen mit mesogenen Baueinheiten

5.1 *N*-(4-Hydroxyphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 31

1.00 g (1.74 mmol) *N*-(1-Hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid werden mit 380 mg (3.49 mmol) 4-Aminophenol und einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat in Imidazol 4 Stunden bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. In den noch warmen Reaktionsansatz gibt man 100 ml 2 M Salzsäure. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1. Nach Entfernen des Eluenten aus der Produktfraktion wird das Produkt in wenig Chloroform gelöst und mit Methanol ausgefällt, dann getrocknet.

Ausbeute: 0.75 g (65 %), roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl₃ / Ethanol 10:1): 0.83.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹, 2928 w, 2857 vw, 1699 m, 1658 m, 1595 m, 1514 w, 1436 vw, 1405 w, 1346 m, 1256 m, 1177 w, 855 vw, 811 w, 748 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, 6 H, CH₃), 1.26 (m, 16 H, CH₂), 1.90 (m, 2 H, CH₂), 2.27 (m, 2 H, CH₂), 5.19 (m, 1 H, N-CH), 7.00 (dd, 2 H, ar. H), 7.21 (dd, 2 H, ar. H), 8.66-8.77 (m, 8 H, ar. H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 14.4 (2 CH₃), 23.0 (2 CH₂), 27.3 (2 CH₂), 29.6 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 55.2 (N-CH), 116.8 (ar. CH), 123.5 (ar. CH), 23.7 (ar. CH), 127.2 (ar. C), 128.1 (ar. C), 130.2 (ar. CH), 132.3 (ar. CH), 134.8 (ar. C), 135.6 (ar. C), 156.3 (ar. C), 164.3 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 666 (10), 665 (20) [M⁺], 484 (17), 483 (59), 482 (100), 481 (9), 465 (5), 438 (5), 374 (5), 373 (19).

C₄₃H₄₀N₂O₅ [664.8]:	Ber.:	C: 77.69	H: 6.06	N: 4.21
	Gef.:	C: 76.88	H: 5.91	N: 4.32.

5.2 *N*-(3-Carboxypropyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 34

1.00 g (1.74 mmol) *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid werden mit 360 mg (3.49 mmol) 4-Aminobuttersäure in Imidazol 4 Stunden bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. In den noch warmen Reaktionsansatz werden 100 ml 2 M Salzsäure gegeben, der Niederschlag über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit Chloroform : Ethanol 20 : 1. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt in wenig Chloroform gelöst und mit Methanol ausgefällt, dann getrocknet.

Ausbeute: 0.30 g (26 %), roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Ethanol 10:1): 0.22.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2956 w, 2928 m, 2858 w, 1698 s, 1657 s, 1595 s, 1508 vw, 1441 w, 1405 m, 1342 s, 1253 w, 1167 w, 1127 vw, 854 vw, 811 m, 747 m.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, 6 H, CH_3), 1.26 (m, 16 H, CH_2), 1.61 (m, 2 H, CH_2), 1.90 (m, 2 H, CH_2), 2.27 (m, 2 H, CH_2), 2.62 (m, 2 H, CH_2COOH), 4.30 (m, 2 H, N- CH_2), 5.19 (m, 1 H, N-CH), 8.66-8.77 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 23.2 (CH_2), 27.3 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 41.0 (CH_2), 55.2 (N-CH), 123.5 (ar. CH), 123.7 (ar. CH), 127.2 (ar. C), 128.1 (ar. C), 132.3 (ar. CH), 134.8 (ar. C), 135.6 (ar. C), 164.3 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 661 (8), 660 (32), 659 (73) [M^+], 643 (7), 642 (14), 478 (22), 477 (75), 476 (100), 391 (17), 390 (39).

$\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ [658.8]:

Ber.:	C: 74.75	H: 6.43	N: 4.25
Gef.:	C: 74.14	H: 6.43	N: 4.20.

5.3 *N*-[4-[4-[4-(4-Octyloxy)phenylcarbonyloxy]-phenyl-carbonyloxy]-phenylcarbonyloxy-phenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **32**

150 mg (226 μmol) *N*-(4-Hydroxyphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 111 mg (226 μmol) 4-[4-(4-Octyloxy)-phenylcarbonyloxy]phenylcarbonyloxy-benzoesäure, mit 60 mg (226 μmol) Tetramethylfluoroformamidinium-hexafluorophosphat (TFFH), und mit 60 mg (452 μmol) Diisopropylethylamin (DIEA) in Dimethylformamid unter Schutzgas (N_2) zunächst 10 min bei 0 °C, dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erhitzt man 6 Stunden bei 80 °C. Nach dem Abkühlen wird zum Reaktionsansatz Wasser gegeben und das ausgefällte Produkt abgenutscht und getrocknet.

III. Experimenteller Teil

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck.

Ausbeute: 120 mg (47 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Ethanol 10:1): 0.97.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2926 m, 2855 w, 1737 m, 1697 m, 1659 m, 1596 m, 1597 w, 1510 m, 1406 w, 1344 s, 1256 s, 1199 s, 1195 s, 1056 m, 1015 w, 812 vw, 748 vw.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.78$ (t, 6 H, CH_3), 0.83 (t, 3 H, CH_3), 1.18 (m, 28 H, CH_2), 1.75 (m, 2 H, CH_2), 2.19 (m, 2 H, CH_2), 3.99 (t, 2 H, O- CH_2), 5.12 (m, 1 H, N-CH), 6.92 (dd, 2 H, ar. H), 7.19 (dd, 2 H, ar. H), 7.40 (m, 6 H, ar. H), 8.09 (dd, 2 H, ar. H), 8.24 (m, 4 H, ar. H), 8.54-8.66 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (3 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 23.1 (1 CH_2), 26.4 (2 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 29.5 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 29.7 (1 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 55.3 (N-CH), 68.8 (O- CH_2), 114.9 (ar. CH), 115.9 (ar. C), 122.3 (ar. C), 122.5 (ar. CH), 122.7 (ar. CH), 124.0 (ar. C), 124.5 (ar. C), 124.6 (ar. C), 124.7 (ar. C), 127.8 (ar. C), 128.1 (ar. C), 130.3 (ar. CH), 131.3 (ar. C), 132.3 (ar. CH), 133.3 (ar. C), 133.8 (ar. C), 135.7 (ar. C), 136.6 (ar. C), 152.4 (ar. C), 156.6 (ar. C), 164.3 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 1137 (1), 1136 (1) [M^+], 664 (6), 483 (15), 482 (26), 373 (22), 353 (25), 234 (75), 233 (100), 121(100).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459$ (18900), 490 (50200), 527 (82700).

Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}}) = 532$ (1.0), 573 (0.32).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $c = 5.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 100 \%$ bez. S-13.

C₇₂H₆₈N₂O₁₁ [1137.4]:	Ber.:	C: 76.04	H: 6.03	N: 2.46
	Gef.:	C: 76.04	H: 6.27	N: 2.49.

5.4 *N*-[4-[4-(4-Octyloxy)phenylcarbonyloxy]-phenylcarbonyl-oxy-phenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **33**

150 mg (226 μ mol) *N*-(4-Hydroxyphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 110 mg (297 μ mol) 4-(4-Octyloxy)phenylcarbonyloxybenzoesäure, mit 70 mg (265 μ mol) Tetramethyl-fluoroformamidinium-hexafluorophosphat (TFFH), und mit 70 mg (543 μ mol) Diisopropylethylamin (DIEA) in Dimethylformamid unter Schutzgas (N₂) zunächst 10 min bei 0 °C, dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erhitzt man 6 Stunden bei 80 °C. Nach dem Abkühlen wird zum Reaktionsansatz Wasser gegeben und das ausgefällte Produkt abgenutscht und getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck. Das Lösungsmittelgemisch wird von der Produktfraktion im Vakuum entfernt, das Produkt anschließend getrocknet.

Ausbeute: 80 mg (35 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl₃ / Ethanol 30:1): 0.71.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹, 2926 m, 2855 w, 1728 m, 1697 m, 1659 m, 1595 m, 1597 w, 1510 m, 1406 w, 1344 s, 1256 s, 1199 s, 1160 s, 1061 m, 1015 w, 812 vw, 748 vw.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.78 (t, 6 H, CH₃), 0.83 (t, 3 H, CH₃), 1.23 (m, 28 H, CH₂), 1.75 (m, 2 H, CH₂), 2.18 (m, 2 H, CH₂), 3.99 (t, 2 H, O-CH₂), 5.10 (m, 1 H, N-CH), 6.91 (dd, 2 H, ar. H), 7.19 (dd, 2 H, ar. H), 7.29 (dd, 2 H, ar. H), 7.41 (dd, 2 H, ar. H), 8.06 (dd, 2 H, ar. H), 8.21 (dd, 2 H, ar. H), 8.41-8.57 (m, 8 H, ar. H).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.5$ (3 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 23.1 (1 CH_2), 26.4 (2 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 29.5 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 29.7 (1 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 55.3 (N-CH), 68.8 (O- CH_2), 114.0 (ar. C), 114.8 (ar. CH), 122.1 (ar. C), 122.5 (ar. CH), 122.9 (ar. CH), 125.7 (ar. C), 126.0 (ar. C), 126.3 (ar. C), 128.9 (ar. C), 129.9 (ar. CH), 130.3 (ar. CH), 131.3 (ar. CH), 132.0 (ar. CH), 132.3 (ar. CH), 132.8 (ar. CH), 133.6 (ar. C), 134.4 (ar. C), 150.5 (ar. C), 155.0 (ar. C), 163.4 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 1017 (1) [M^+], 736 (20), 665 (27), 483 (49), 482 (100), 481 (12), 373 (25), 233 (77), 121 (29).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459 (18525), 490 (50461), 527 (84029).

Fluoreszenz: λ_{max} (I_{rel}) = 533 (1.0), 574 (0.34).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $c = 5.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 100 \%$ bez. S-13.

$\text{C}_{65}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_9$ [1017.2]:

Ber.:	C: 76.75	H: 6.34	N: 2.75
Gef.:	C: 76.24	H: 6.49	N: 2.85.

5.5 *N*-[4-[4-(4-Hexyloxy)phenylcarbonyloxy]phenyl-carbonyloxy-phenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 34

150 mg (226 μmol) *N*-(4-Hydroxyphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 110 mg (322 μmol) 4-(4-Hexyloxy)phenylcarbonyloxybenzoesäure, mit 70 mg (265 μmol) Tetramethyl-fluoroformamidinium-hexafluorophosphat (TFFH), und mit 70 mg (543 μmol) Diisopropylethylamin (DIEA) in Dimethylformamid unter Schutzgas (N_2) zunächst 10 min bei 0 °C, dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erhitzt man 6 Stunden bei 80 °C. Nach dem Abkühlen wird zum Reaktionsansatz Wasser gegeben und das ausgefällte Produkt abgenutscht und getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck. Das Lösungsmittelgemisch wird von der Produktfraktion im Vakuum entfernt, das Produkt anschließend getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (63 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Ethanol 10:1): 0.67.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2926 m, 2857 w, 1736 m, 1697 m, 1659 m, 1595 m, 1578 w, 1510 m, 1405 w, 1344 s, 1255 s, 1199 s, 1160 s, 1061 m, 1016 w, 812 w, 748 w.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.78$ (t, 6 H, CH_3), 0.83 (t, 3 H, CH_3), 1.23 (m, 24 H, CH_2), 1.75 (m, 2 H, CH_2), 2.18 (m, 2 H, CH_2), 3.99 (t, 2 H, O- CH_2), 5.12 (m, 1 H, N-CH), 6.91 (dd, 2 H, ar. H), 7.19 (dd, 2 H, ar. H), 7.31 (dd, 2 H, ar. H), 7.39 (dd, 2 H, ar. H), 8.09 (dd, 2 H, ar. H), 8.24 (dd, 2 H, ar. H), 8.53-8.65 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (3 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 23.4 (1 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 29.5 (2 CH_2), 29.6 (1 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 55.3 (N-CH), 68.8 (O- CH_2), 114.8 (ar. CH), 121.4 (ar. C), 122.6 (ar. CH), 122.9 (ar. C), 123.0 (ar. CH), 123.5 (ar. CH), 123.7 (ar. CH), 126.8 (ar. C), 127.0 (ar. C), 127.2 (ar. C), 129.9 (ar. C), 130.3 (ar. CH), 131.5 (ar. C), 132.3 (ar. CH), 132.8 (ar. CH), 134.6 (ar. C), 135.5 (ar. C), 151.4 (ar. C), 155.8 (ar. C), 164.2 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 988 (3) [M^+], 665 (29), 484 (17), 483 (45), 482 (74), 481 (9), 373 (21), 206 (20), 205 (100), 121 (50).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 459$ (19641), 490 (52735), 527 (87513).

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}}) = 532$ (1.0), 572 (0.34).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $c = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 100 \%$ bez. S-13.

C₆₃H₆₀N₂O₉ [989.2]:

Ber.:	C: 76.50	H: 6.11	N: 2.83
Gef.:	C: 75.94	H: 6.15	N: 2.84.

5.6 4-(4'-(6-Hydroxy-hexyloxy)-biphenyl)-N-[N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-4-butyrat und 6-[4-(4'-Hydroxy-biphenyl)-oxyhexyl]-N-[N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-4-butyrat 35a und 35b

150 mg (228 μmol) *N*-(3-Carboxypropyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 65 mg (228 μmol) 4'-(6-Hydroxy-hexyloxy)-biphenyl-4-ol, mit 56 mg (274 μmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), und mit 61 mg (502 μmol) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in Dichlormethan unter Schutzgas (N_2) 6 Stunden bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Reaktionsansatz mit 2 M Salzsäure ausgeschüttelt, die organische Phase gesammelt und das Lösungsmittel abrotiert.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck. Das Lösungsmittelgemisch wird von den Produktfraktionen **35a** und **35b** im Vakuum entfernt, die Produkte anschließend getrocknet.

Produkt 35a:

Ausbeute: 45 mg (22 %), roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl₃ / Ethanol 10:1): 0.88.

III. Experimenteller Teil

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3438 \text{ cm}^{-1}$, 2930 s, 2855 m, 2118 s, 1697 s, 1657 s, 1595 s, 1578 m, 1508 w, 1441 w, 1405 m, 1341 s, 1254 m, 1166 w, 1126 vw, 852 vw, 810 m, 746 m.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76$ (t, 6 H, CH_3), 1.20 (m, 16 H, CH_2), 1.65 (m, 2 H, CH_2), 1.84 (m, 2 H, CH_2), 2.09 (m, 2 H, CH_2), 2.20 (m, 2 H, CH_2), 2.30 (m, 2 H, CH_2), 2.52 (m, 2 H, CH_2COO), 3.12 (m, 2 H, HO-CH_2), 3.48 (m, 2 H, CH_2), 3.66 (m, 2 H, CH_2), 4.04 (m, 2 H, O-CH_2), 4.17 (m, 2 H, N-CH_2), 5.11 (m, 1 H, N-CH), 7.06 (dd, 2 H, ar. H), 7.20 (dd, 2 H, ar. H), 7.35 (dd, 2 H, ar. H), 7.40 (dd, 2 H, ar. H), 8.26-8.50 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (1 CH_2), 23.7 (1 CH_2), 23.8 (1 CH_2), 25.1 (1 CH_2), 25.7 (1 CH_2), 25.9 (1 CH_2), 26.5 (1 CH_2), 27.4 (1 CH_2), 29.6 (1 CH_2), 30.1 (1 CH_2), 32.2 (1 CH_2), 32.4 (1 CH_2), 32.8 (1 CH_2), 33.0 (1 CH_2), 33.3 (1 CH_2), 35.3 (1 CH_2), 40.1 (1 CH_2), 40.5 (1 CH_2), 55.3 (N-CH), 60.8 (1 CH_2), 115.1 (ar. CH), 123.1 (ar. CH), 123.2 (ar. CH), 123.3 (ar. CH), 123.4 (ar. CH), 126.4 (ar. C), 129.5 (ar. C), 129.7 (ar. C), 131.3 (ar. C), 131.5 (ar. CH), 134.3 (ar. CH), 134.8 (ar. C), 140.2 (ar. C), 154.4 (ar. C), 159.0 (ar. C), 163.8 (NC=O), 173.2 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 926 (2) [M^+], 740 (48), 739 (92), 558 (51), 417 (64), 391 (81), 390 (100), 98 (68), 55 (62).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 459$ (18800), 490 (51600), 527 (85900).

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}}(I_{\text{rel}}) = 535$ (1.0), 576 (0.34).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $c = 3.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 100 \%$ bez. S-13.

Produkt 35b:

Ausbeute: 100 mg (47 %), roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Ethanol 10:1): 0.76.

III. Experimenteller Teil

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2929 s, 2852 m, 1696 m, 1628 s, 1595 m, 1577 m, 1497 w, 1438 w, 1404 w, 1342 m, 1312 w, 1246 m, 1169 vw, 1088 vw, 892 vw, 811 w, 747 w, 641 w.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, 6 H, CH_3), 1.23 (m, 16 H, CH_2), 1.61 (m, 2 H, CH_2), 1.82 (m, 2 H, CH_2), 1.93 (m, 2 H, CH_2), 2.26 (m, 4 H, CH_2), 2.75 (m, 2 H, CH_2COO), 3.48 (m, 2 H, CH_2), 3.66 (m, 2 H, CH_2), 3.99 (m, 2 H, O- CH_2), 4.06 (m, 2 H, O- CH_2), 4.38 (m, 2 H, N- CH_2), 5.19 (m, 1 H, N-CH), 6.93 (dd, 2 H, ar. H), 7.15 (dd, 2 H, ar. H), 7.44 (dd, 2 H, ar. H), 7.50 (dd, 2 H, ar. H), 8.59-8.69 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (1 CH_2), 23.7 (1 CH_2), 23.8 (1 CH_2), 25.3 (1 CH_2), 25.7 (1 CH_2), 26.0 (1 CH_2), 26.5 (1 CH_2), 27.3 (1 CH_2), 29.6 (1 CH_2), 30.1 (1 CH_2), 32.2 (1 CH_2), 32.4 (1 CH_2), 32.8 (1 CH_2), 33.0 (1 CH_2), 33.3 (1 CH_2), 34.4 (1 CH_2), 40.1 (1 CH_2), 55.3 (N-CH), 63.5 (1 CH_2), 68.5 (1 CH_2), 115.2 (ar. CH), 122.2 (ar. CH), 123.5 (ar. CH), 123.6 (ar. CH), 126.4 (ar. C), 128.0 (ar. CH), 128.5 (ar. CH), 129.5 (ar. C), 129.7 (ar. C), 131.3 (ar. C), 134.3 (ar. CH), 134.8 (ar. C), 140.2 (ar. C), 157.3 (ar. C), 159.2 (ar. C), 164.1 (NC=O), 172.0 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 928 (14), 927 (35), 926 (50) [M^+], 614 (26), 594 (31), 433 (32), 432 (45), 415 (42), 412 (58), 391 (56), 390 (100), 186 (40).

UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 459 \text{ nm}$ (11700), 489 (30800), 526 (50400).

Fluoreszenz(CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $c = 9.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 67 \%$ bez. S-13.

5.7 *N*-[6-[4-(4-Hexyloxy)phenylcarbonyloxy]-phenylcarbonyloxy-hexyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 37

150 mg (223 μmol) *N*-(6-Hydroxyhexyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 110 mg (322 μmol) 4-(4-Hexyloxy)phenylcarbonyloxybenzoesäure, mit 70 mg (265 μmol) Tetramethyl-fluoroformamidinium-hexafluorophosphat (TFFH), und mit 70 mg (543 μmol) Diisopropylethylamin (DIEA) in Dimethylformamid unter Schutzgas (N_2) zunächst 10 min bei 0 °C, dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erhitzt man 6 Stunden bei 80 °C. Nach dem Abkühlen wird zum Reaktionsansatz Wasser gegeben und das ausgefällte Produkt abgenutscht und getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck.

Ausbeute: 128 mg (56 %) roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.25.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2927 m, 2856 w, 1726 w, 1697 s, 1656 s, 1595 s, 1578 w, 1508 w, 1438 w, 1404 m, 1342 s, 1253 m, 1166 w, 852 w, 810 w, 746 w.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76$ (t, 6 H, CH_3), 0.81 (t, 3 H, CH_3), 1.23 (m, 32 H, CH_2), 1.40 (m, 2 H, CH_2), 1.56 (m, 2 H, CH_2), 1.83 (m, 2 H, CH_2), 1.97 (m, 2 H, O- CH_2), 2.18 (m, 2 H, CH_2), 3.98 (m, 2 H, O- CH_2), 3.98 (m, 2 H, O- CH_2), 4.10 (m, 2 H, N- CH_2), 5.10 (m, 1 H, N-CH), 6.90 (dd, 2 H, ar. H), 7.19 (dd, 2 H, ar. H), 8.03 (dd, 2 H, ar. H), 8.27 (dd, 2 H, ar. H), 8.33-8.49 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.5$ (2 CH_3), 21.4 (1 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 26.1 (2 CH_2), 27.2 (2 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 28.4 (1 CH_2), 28.9 (2 CH_2), 29.7 (1 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 40.8 (O- CH_2), 55.3 (N-CH), 64.9 (N- CH_2), 68.8 (O- CH_2), 114.8 (ar. CH), 122.2 (ar. CH), 123.2 (ar. CH), 123.3 (ar. CH), 123.4 (ar. C), 126.4 (ar. C), 126.5 (ar. C), 129.5 (ar. C), 129.8 (ar. C), 131.3 (ar. C), 131.5 (ar. CH), 132.0 (ar. C), 132.7 (ar. CH), 134.4 (ar. C), 134.7

(ar. C), 155.1 (ar. C), 161.6 (ar. C), 163.5 (ar. C), 163.8 (ar. C), 164.2 (NC=O), 164.8 (ar. C), 166.3 (ar. C), 171.6 (OC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 999 (7), 998 (17), 997 (26) [M^+], 715 (23), 655 (18), 532 (26), 473 (14), 404 (21), 391 (35), 390 (46), 205 (100), 121 (30).

5.8 $N^1, N^{1'}$ -[4,4'-(1,6-Dioxyhexyl)diphenyl]-bis-[N^2 -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 39a

190 mg (333 μ mol) *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid werden mit 50 mg (166 μ mol) 4,4'-(1,6-Dioxyhexyl)dianilin, und einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat in Imidazol 4 Stunden bei 140 °C unter Rückfluss erhitzt. In den noch warmen Reaktionsansatz gibt man 50 ml 2 M Salzsäure. Der Niederschlag wird über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck.

Ausbeute: 5 mg (2 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, $CHCl_3$): 0.30.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.83 (t, 12 H, CH_3), 1.25 (m, 36 H, CH_2), 1.61 (m, 4 H, CH_2), 1.90 (m, 4 H, CH_2), 2.25 (m, 4 H, CH_2), 4.06 (t, 4 H, O- CH_2), 5.19 (m, 2 H, N-CH), 7.08 (dd, 4 H, ar. H), 7.28 (dd, 4 H, ar. H), 8.58-8.72 (m, 16 H, ar. H).

MS (DEI+): m/z (%) = 1412 (27), 1411 (46), 1410 (49) [M^+], 1229 (34), 1228 (36), 1047 (20), 566 (22), 565 (50), 524 (50), 483 (100), 482 (82), 373 (35), 182 (32).

5.9 $N^1, N^{1'}$ -[4,4'-(1,10-Dioxydecyl)diphenyl]-bis-[N^2 -(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 39b

161 mg (280 μmol) *N*-(1-Hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid wurden mit 50 mg (140 μmol) 4,4'-(1,10-Dioxydecyl)dianilin, und einer Spatelspitze Zinkacetat-Dihydrat in Imidazol 4 Stunden bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Dann wurden in den noch warmen Reaktionsansatz 50 ml 2 M Salzsäure gegeben. Der Niederschlag wurde über eine D4-Glasfritte abgesaugt und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck.

Ausbeute: 60 mg (29 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3): 0.33.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (t, 12 H, CH_3), 1.26 (m, 48 H, CH_2), 1.59 (m, 4 H, CH_2), 1.88 (m, 4 H, CH_2), 2.23 (m, 4 H, CH_2), 4.06 (m, 4 H, O- CH_2), 5.17 (m, 2 H, N-CH), 7.08 (dd, 4 H, ar. H), 7.28 (dd, 4 H, ar. H), 8.49-8.71 (m, 16 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 14.6 (4 CH_3), 23.2 (4 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 27.5 (4 CH_2), 28.5 (2 CH_2), 29.4 (2 CH_2), 29.6 (4 CH_2), 32.4 (4 CH_2), 33.0 (4 CH_2), 55.2 (2 N-CH), 68.8 (2 O- CH_2), 116.1 (ar. CH), 123.3 (ar. CH), 123.6 (ar. C), 126.5 (ar. C), 128.1 (ar. C), 129.5 (ar. C), 129.8 (ar. C), 131.5 (ar. CH), 131.6 (ar. CH), 131.8 (ar. C), 132.2 (ar. CH), 134.3 (ar. C), 134.4 (ar. C), 134.7 (ar. C), 135.3 (ar. C), 164.3 (NC=O).

MS (DEI+): m/z (%) = 1468 (53), 1467 (96), 1466 (100) [M^+], 1411 (30), 1410 (31), 1285 (39), 1284 (40), 621 (18), 483 (57), 482 (58), 373 (18), 182 (25).

5.10 Bis-[N-[N'-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid]-4-phenyl]-4,4'-(1,10-dioxydecyl)-diphenyldicarboxylat 41

100 mg (150 μmol) *N*-(4-Hydroxyphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 31 mg (75 μmol) 4,4'-(1,10-Dioxydecyl)dibenzoesäure, mit 50 mg (190 μmol) Tetramethylfluoroformamidinium-hexafluorophosphat (TFFH), und mit 50 mg (380 μmol) Diisopropylethylamin (DIEA) in Dimethylformamid unter Schutzgas (N_2) zunächst 10 min bei 0 °C, dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 6 Stunden bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zum Reaktionsansatz Wasser gegeben und das ausgefällte Produkt abgesaugt und getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck.

Ausbeute: 25 mg (20 %), roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Ethanol 30:1): 0.68.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2924 m, 2854 w, 1698 s, 1655 s, 1594 s, 1578 m, 1511 m, 1466 vw, 1433 vw, 1405 w, 1343 s, 1254 s, 1202 m, 1163 s, 1066 m, 964 vw, 847 w, 811 m, 747 m, 657 vw.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, 12 H, CH_3), 1.24 (m, 32 H, CH_2), 1.33-1.57 (m, 16 H, CH_2), 1.82 (m, 4 H, CH_2), 2.26 (m, 4 H, CH_2), 4.06 (t, 4 H, O- CH_2), 5.19 (m, 2 H, N-CH), 7.00 (dd, 4 H, ar. H), 7.42 (dd, 4 H, ar. H), 7.45 (dd, 4 H, ar. H), 8.18 (dd, 4 H, ar. H), 8.57-8.75 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (4 CH_3), 23.0 (4 CH_2), 26.4 (2 CH_2), 27.3 (2 CH_2), 29.5 (4 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 29.7 (2 CH_2), 29.9 (4 CH_2), 32.2 (4 CH_2), 32.8 (4 CH_2), 55.2 (2 N-CH), 68.7 (2 O- CH_2), 114.5 (ar. CH), 114.8 (ar. CH), 123.1 (ar. CH), 123.5 (ar. CH), 123.7 (ar. CH), 126.5 (ar. C), 129.5 (ar. CH), 129.8 (ar. C), 130.1 (ar. CH), 132.3 (ar. CH), 132.8 (ar. CH), 134.3 (ar. C), 135.2 (ar. C), 151.3 (ar. C), 164.5 (NC=O).

MS (DCI+): m/z (%) = 1711 (10), 1710 (29), 1709 (65), 1708 (100), 1707 (79) [M⁺], 1089, 1046, 1018, 924, 666, 483, 240.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 460 (36900), 490 (93400), 527 (143200).

Fluoreszenz(CHCl₃): $\lambda_{\max}(I_{\text{rel}})$ = 535 (1.0), 576 (0.36).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, $c = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 100 \%$ bez. S-13.

6 Perylenderivate mit reaktiven Doppelbindungen

6.1 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminozimtsäure 43b

247 mg (0.43 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4 anhydrid-9,10-carboximid, 3 mg Zn(OAc)₂ und Imidazol werden vorgelegt und geschmolzen. Anschließend gibt man 125 mg (0.62 mmol) 4-Aminozimtsäure in die Schmelze und lässt den Ansatz vier Stunden bei 140° C unter Rückfluß rühren. Die rote Lösung wird mit 2 N HCl versetzt, der Niederschlag altern gelassen und abfiltriert. Der rote Feststoff wird über Nacht getrocknet. Er wird in wenig CHCl₃ gelöst und über 450 ml Al₂O₃ säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wird eine 100:1 Mischung von CHCl₃ und EtOH verwendet. Man erhält einen roten Feststoff.

Ausbeute: 183 mg (63%).

R_f(CHCl₃/EtOH 100:1, Al₂O₃): 0.59

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, 6 H, $J = 6 \text{ Hz}$, CH₃), 1.25 (m, 16 H, CH₂), 1.57 (m, 2 H, CH₂), 2.23 (m, 2 H, CH₂), 5.2 (m, 1 H, CH), 5.35 (d, 1H, $J = 12 \text{ Hz}$, CH), 5.86 (d, 1

H, $J = 21$ Hz, CH), 6.81 (dd, 1 H, $J = 6$ Hz, CH), 7.33 (d, 2 H, $J = 4$ Hz), 7.60 (d, 2 H, $J = 4$ Hz), 8.63 (m, 8 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 30.1 (2 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 55.3 (1 CH), 115.5 (1 CH_2), 123.4 (2 CH), 123.6 (2 CH), 126.7 (2 quart. C), 126.9 (2 quart. C), 127.6 (2 CH), 129.1 (2 CH), 129.8 (2 quart. C), 130.1 (2 quart. C), 132.1 (4 CH), 134.5 (2 quart. C), 134.7 (2 quart. C), 135.3 (2 quart. C), 136.5 (1 CH), 163.8 (4 quart. C).

6.2 Darstellung von *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) via 4-Aminostyrol 43b

0.28 g (0.49 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid- 9,10-carboximid), 3 mg $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und 3 g Imidazol werden vorgelegt und geschmolzen. Anschließend gibt man 0.92 g (0.59 mmol) 4-Aminostyrol in die Schmelze und lässt man den Ansatz vier Stunden bei 140°C unter Rückfluß rühren. Die rote Lösung wird mit 2 N HCl versetzt, der Niederschlag altern gelassen und abfiltriert. Der rote Feststoff wird über Nacht getrocknet. Er wird in wenig CHCl_3 gelöst und über 450 ml Al_2O_3 säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wird eine 100:1 Mischung von CHCl_3 und EtOH verwendet. Anschließend wird das Produkt in wenig CHCl_3 aufgenommen und mit MeOH gefällt. Man erhält einen roten feinkristallinen Feststoff.

Ausbeute: 218 mg (66 %).

R_f ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 100:1, Al_2O_3): 0.59

IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3435\text{ cm}^{-1}$ (m), 3091 (w), 2954 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1698 (s), 1658 (s), 1594 (s), 1578 (s), 1510 (m), 1458 (w), 1433 (w), 1404 (m), 1343 (s), 1254 (m), 1195 (w), 1176 (m), 1124 (w), 1018 (w), 988 (w), 966 (w), 846 (w), 810 (m), 798 (w), 746 (m).

III. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84$ (t, 6 H, $J = 6$ Hz), 1.28 (m, 16 H), 1.90 (m, 2 H), 2.25 (m, 2 H), 5.22 (m, 1 H), 5.35 (d, 1H, $J = 12$ Hz), 5.84 (d, 1 H, $J = 21$ Hz), 6.81 (q, 1 H, $J = 6$ Hz), 7.35 (d, 2 H, $J = 4$ Hz), 7.62 (d, 2 H, $J = 4$ Hz), 8.7 (m, 8 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 23.0 (2 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 30.1 (2 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 55.3 (1 CH), 115.5 (1 CH_2), 123.4 (2 CH), 123.6 (2 CH), 126.7 (2 quart. C), 126.9 (2 quart. C), 127.6 (2 CH), 129.1 (2 CH), 129.8 (2 quart. C), 130.1 (2 quart. C), 132.1 (4 CH), 134.5 (2 quart. C), 134.7 (2 quart. C), 135.3 (1 quart. C), 136.5 (1 CH), 138.6 (1 quart. C.), 163.8 (4 quart. C).

MS (70 eV): m/z (%): 674 (34) [M^+], 494 (22), 493 (61), 492 (100), 373 (14).

UV/Vis: λ_{max} (I_{rel}) = 458.6 (0.22), 489.6 (0.60), 526.4 (1.0).

7 Perylenderivate mit Metallglanz

7.1 2,2-Dimethyl-cyanessigsäuremethylester 47a

16.2 ml (50.0 mmol) 1-Bromethan, 2.78 ml (25.0 mmol) Cyanessigsäuremethylester und 13.8 g (100 mmol) Kaliumcarbonat werden in 100 ml DMF gelöst. Das Gemisch wird 4 Stunden bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt, wobei die Farbe nach Hellgelb wechselt. Zum Beenden der Reaktion werden 200 ml Wasser zugesetzt und nach dem Abkühlen die Lösung mit dreimal je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 1.48 g (46 %).

Sdp.: 102 °C/1.1 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2995 cm⁻¹ s, 2956 s, 2879 s, 2244 w (CN), 1749 s (COO), 1679 s, 1503 w, 1460 m, 1438 m, 1388 m, 1269 s, 1195 m, 1157 m, 1092 m, 868 m, 765 w, 658 m.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.67 (s, 6 H, 2 CH₃), 3.82 (s, 3 H, O-CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.9 (2 CH₃), 36.6 (quart. C), 53.7 (O-CH₃), 120.8 (CN), 162.7 (COO).

MS (70 eV): *m/z* (%): 128 (29) [*M*⁺ + H], 100 (10), 96 (8), 82 (96), 68 (100), 59 (50), 52 (12), 41 (48).

7.2 2,2-Diethyl-cyanessigsäuremethylester 47b

34.9 ml (220 mmol) 1-Bromethan, 11,1 ml (100 mmol) Cyanessigsäuremethylester und 41.5 g (300 mmol) Kaliumcarbonat werden in ca. 200 ml DMF gelöst. Das Gemisch wird 4 Stunden

auf 100 °C erhitzt, wobei die Farbe nach Hellbraun wechselt. Zum Beenden der Reaktion werden 200 ml Wasser zugesetzt und nach dem Abkühlen die Lösung mit dreimal je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 8.79 g (56 %).

Sdp.: 122 °C, 2.3 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2977 cm⁻¹ s 2941 m, 2883 m, 2243 w (CN), 1745 s (COO), 1680 m, 1461 m, 1352 w, 1240 s, 1149 m, 991 w, 812 w, 747 w.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (t, J =12 Hz, 6 H, 2 CH₃), 1.79-2.02 (m, 4 H, 2 CH₂), 3.80 (s, 3 H, O-CH₃).

MS (70 eV): m/z (%): 156 (3) [M^+ + H], 127 (8), 96 (100), 69 (5), 68 (8), 59 (9), 55 (5).

7.3 2,2-Dipropyl-cyanessigsäuremethylester 47c

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 210 ml (1.27 mol) 1-Brompropan und 70.70 ml (0.635 mol) Cyanessigsäuremethylester vorgelegt und frisch hergestelltes Natriummethanolat (3 mol Natrium in 500 ml absolutem Methanol) innerhalb einer Stunde unter Eiskühlung zugetropft. Anschließend wird die Lösung 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt und über Nacht weiter gerührt. Der nun roten Lösung wird so lange Wasser zugegeben, bis das gebildete Salz vollständig in Lösung gegangen ist. Die wässrige Phase wird dreimal mit 200 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 65.8 g (61 %).

Sdp.: 140 °C/0.79 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3474 cm⁻¹ w, 3170 m, 2966 s, 2936 s, 2878 s, 2614 w, 2254 w (CN), 1723 s (COO), 1467 m (-CH₃), 1383 w, 1214 m, 1147 m, 747 w.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 0.94-0.96 (m, 6 H, 2 CH₃), 1.42-1.56 (m, 2 H, CH₂), 1.58-1.72 (m, 2 H, CH₂), 1.75-1.89 (m, 4 H, 2 CH₂), 11.32 (s, 1 H, COOH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 (2 CH₃), 19.1 (2 CH₂), 39.5 (2 CH₂), 50.6 (quart. C), 119.0 (CN), 174.7 (COO).

MS (70 eV): *m/z* (%): 170 (1) [M⁺ + H], 140 (7), 127 (24), 125 (5), 124 (9), 109 (10), 98 (85) [M⁺ - COOH - CN], 96 (38), 83 (35), 82 (20), 81 (13), 79 (10), 69 (6), 68 (9), 67 (11), 55 (22), 54 (100) [M⁺ - COOH - CN - C₂H₅], 53 (11), 52 (7).

7.4 2,2-Dibutyl-cyanessigsäuremethylester 47d

In einem 500 ml Rundkolben werden ca. 200 ml DMF vorgelegt. Dazu gibt man 38.5 ml (220 mmol) 1-Brombutan, 11.1 ml (100 mmol) Cyanessigsäuremethylester und 41.5 g (300 mmol) Kaliumcarbonat. Die entstandene gelbliche Lösung wird für 4 Stunden auf 100 °C erhitzt, wobei Braunfärbung zu beobachten ist. Zum Beenden der Reaktion werden 200 ml Wasser zugesetzt und nach dem Abkühlen die Lösung mit dreimal je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der gelbliche ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 13.1 g (62 %).

Sdp.: 143 °C/1.2 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ s, 2934 s, 2874 s, 2245 w (CN), 1747 s (COO), 1458 m, 1436 m, 1382 w, 1252 s, 1228 s, 1163 m, 1142 m, 1014 w, 954 w, 810 w, 731 w.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 0.96-0.99 (m, 6 H, 2 CH₃), 1.22-1.42 (m, 4 H, 2 CH₂), 1.43-1.58 (m, 4 H, 2 CH₂), 1.72-1.96 (m, 4 H, 2 CH₂), 3.78 (s, 3 H, O-CH₃).

MS (70 eV): *m/z* (%): 212 (9) [*M*⁺ + H], 182 (7), 155 (47), 154 (8), 152 (18), 140 (8), 136 (13), 125 (9), 124 (100), 123 (91), 112 (66), 111 (12), 110 (16), 96 (16), 95 (10), 87 (11), 82 (16), 80 (14), 59 (10), 55 (19).

7.5 2,2-Dipentyl-cyanessigäuremethylester 47e

Zu 200 ml DMF gibt man 80.9 ml (440 mmol) 1-Brompentan, 22.2 ml (200 mmol) Cyanessigsäuremethylester und 69.2 g (500 mmol) Kaliumcarbonat. Das Gemisch wird 4 Stunden auf 100 °C erhitzt, wobei die Farbe nach Tiefbraun wechselt. Zum Beenden der Reaktion werden 200 ml Wasser zugesetzt und nach dem Abkühlen die Lösung mit dreimal je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit

Ausbeute: 22.3 g (46 %).

Sdp.: 145 °C/1.8 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2958 s, 2932 s, 2862 s, 2244 w (CN), 1746 s (COO), 1460 m, 1257 m, 1239 m, 1218 m, 1141 w, 1023 w, 970 w, 836 w, 727 w.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 0.90-0.94 (m, 6 H, 2 CH₃), 1.32-1.42 (m, 4 H, 2 CH₂), 1.48-1.62 (m, 4 H, 2 CH₂), 1.64-1.73 (m, 4 H, 2 CH₂), 1.76-1.92 (m, 4 H, 2 CH₂), 3.78 (s, 3 H, O-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 17.4 (2 CH₃), 22.7 (2 CH₂), 25.4 (2 CH₂), 31.2 (2 CH₂), 37.8 (2 CH₂), 50.3 (CH₂-NH₂), 53.7 (quart. C), 67.1 (CH₂-OH), 119.8 (CN), 170.2 (COO).

MS (70 eV): m/z (%): 240 (25) [$M^+ + H$], 196 (8), 180 (22), 169 (41), 138 (65), 137 (100), 112 (62), 87 (17), 82 (31), 69 (18), 55 (23), 43 (38).

7.6 2-Aminomethyl-2-methyl-propanol 48a

Unter Luftausschluss wird 100 ml trockener Diethylether vorgelegt und unter Eiskühlung vorsichtig 1.03 g (27.5 mmol) Lithium-aluminiumhydrid zugegeben. Unter starkem Rühren wird nun eine Lösung von 1.12 g (9.88 mmol) 2,2-Dimethyl-cyanessigsäuremethylester in 50 ml wasserfreiem Diethylether langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die milchige Suspension eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht rühren gelassen. Das überschüssige Reduktionsmittel wird durch Zugabe von 2 N Natriumhydroxidlösung vernichtet. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, und dreimal mit 100 ml Diethylether ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.42 g (37 %).

Sdp.: 96 °C/0.98 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm^{-1} br. (O-H), 2962 s, 2930 s, 2879 s, 1580 m, 1468 m, 1380 m, 1333 w, 1283 w, 1060 m, 1029 m, 943 w, 788 w, 715 w.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 0.93 (s, 6 H, 2 CH_3), 2.78 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 3.53 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.5 (2 CH_3), 35.1 (quart. C), 52.4 ($\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 73.1 ($\text{CH}_2\text{-OH}$).

MS (70 eV): m/z (%): 114 (38), 84 (25), 71 (13), 70 (45), 69 (100), 52 (15), 51 (35), 45 (18), 44 (10).

7.7 2-Aminomethyl-2-ethyl-butanol 48b

Unter Luftausschluss werden in einem ausgeheizten Dreihalskolben 150 ml trockener Diethylether vorgelegt und unter Eiskühlung vorsichtig 2.09 g (55.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Unter starkem Rühren wird nun eine Lösung von 8.12 g (52.3 mmol) 2,2-Diethyl-cyanessigsäuremethylester in 100 ml wasserfreiem Diethylether langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die milchige Suspension eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht rühren gelassen. Das überschüssige Reduktionsmittel wird durch Zugabe von 2 N Natriumhydroxidlösung vernichtet. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, und dreimal mit 100 ml Diethylether ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2.02 g (28 %).

Sdp.: 120 °C/1.7 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm⁻¹ br. (O-H), 2964 s, 2928 s, 2879 s, 1581 m, 1464 m, 1380 m, 1330 w, 1283 w, 1060 m, 1028 m, 943 w, 788 w, 720 w.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (t, *J* = 11 Hz, 6 H, 2 CH₃), 1.23-1.45 (m, 4 H, 2 CH₂), 2.62 (s, 2 H, CH₂-NH₂), 2.72 (s, 2 H, NH₂), 3.64 (s, 2 H, CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 8.1 (2 CH₃), 23.5 (2 CH₂), 40.0 (quart. C), 47.8 (CH₂-NH₂), 68.0 (CH₂-OH).

MS (70 eV): *m/z* (%): 172 (33), 157 (10), 156 (95), 126 (35), 114 (18), 84 (18), 72 (14), 71 (85), 70 (100), 69 (26), 58 (76), 56 (14), 55 (39).

7.8 2-Aminomethyl-2-propyl-pentanol 48c

Im Stickstoffstrom werden in einem ausgeheizten Dreihalskolben 300 ml trockener Diethylether vorgelegt und unter Eiskühlung vorsichtig 30.0 g (0.791 mol) Lithiumaluminiumhydrid portionsweise zugegeben. Unter starkem Rühren wird nun eine Lösung von 64.8 g (0.383 mol) 2,2-Dipropyl-cyanessigsäuremethylester in 250 ml wasserfreiem Diethylether innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die milchige Suspension eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das überschüssige Reduktionsmittel wird durch Zugabe von 2 N Natriumhydroxidlösung vernichtet. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, und dreimal mit je 200 ml Diethylether ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 32.3 g (54 %).

Sdp.: 137 °C/1.8 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm⁻¹ br. (O-H), 2957 s, 2930 s, 2871 s, 1585 w, 1466 s (CH₃), 1377 m, 1333 w, 1047 m, 905 w, 741 w.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 0.94-0.98 (m, 6 H, 2 CH₃), 1.11-1.14 (m, 8 H, CH₂), 2.72 (s, 2 H, CH₂-NH₂), 3.44 (s, 2 H, CH₂-OH).

MS (70 eV): *m/z* (%): 170 (16), 155 (8), 141 (9), 129 (11), 126 (8), 112 (35), 98 (11), 84 (80), 70 (58), 69 (56), 56 (100), 55 (49), 44 (50), 43 (38), 42 (39).

7.9 2-Aminomethyl-2-butyl-hexanol 48d

Unter Luftausschluss werden in einem ausgeheizten Dreihalskolben 150 ml trockener Diethylether vorgelegt und unter Eiskühlung vorsichtig 2.47 g (65.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Unter starkem Rühren wird nun eine Lösung von 12.3 g

(58.3 mmol) 2,2-Dibutyl-cyanessigsäuremethylester in 100 ml wasserfreiem Diethylether langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die milchige Suspension eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das überschüssige Reduktionsmittel wird durch Zugabe von 2 N Natriumhydroxidlösung vernichtet. Der entstandene Feststoff wird abgenutscht, und dreimal mit 100 ml Diethylether ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abrotiert und der ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.38 g (30 %).

Sdp.: 139 °C/1.3 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3317 cm^{-1} br. (O-H), 2956 s, 2929 s, 2861 s, 1579 m, 1466 m, 1378 m, 1332 m, 1048 m, 728 w.

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (t, J = 10 Hz, 6 H, 2 CH_3), 1.12-1.36 (m, 12 H, 6 CH_2), 2.72 (s, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}$ - NH_2), 2.83 (s, 2 H, NH_2), 3.53 (s, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}$ -OH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 (2 CH_3), 24.2 (2 CH_2), 26.2 (2 CH_2), 31.6 (2 CH_2), 39.5 (quart. C), 48.3 (CH_2 - NH_2), 69.7 (CH_2 -OH).

MS (70 eV): m/z (%): 229 (15), 228 (98), 213 (11), 212 (81), 196 (20), 182 (13), 171 (9), 170 (25), 155 (8), 154 (29), 140 (21), 128 (19), 98 (8), 83 (9), 72 (13), 71 (100), 70 (92), 69 (16), 58 (65), 56 (28), 55 (33).

7.10 2-Aminomethyl-2-pentyl-heptanol 48e

Im Stickstoffstrom werden in einem ausgeheizten Dreihalskolben 200 ml trockener Diethylether vorgelegt und unter Eiskühlung vorsichtig 4.18 g (110 mmol) Lithiumaluminiumhydrid portionsweise zugegeben. Unter starkem Rühren wird nun eine Lösung von 20.0 g (84.0 mmol) 2,2-Dipentyl-cyanessigsäuremethylester in 150 ml wasserfreiem Diethylether innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Nach beendeter Zugabe

wird die milchige Suspension eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das überschüssige Reduktionsmittel wird durch Zugabe von 2 N Natriumhydroxidlösung vernichtet. Der entstandene Feststoff wird abgenutscht, und dreimal mit 200 ml Diethylether ausgekocht. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abrotiert und der ölige Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 12.3 g (65 %).

Sdp.: 140 °C/1.4 mbar.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3304 cm⁻¹ br. (O-H), 2955 s, 2929 s, 2859 s, 1599 w, 1466 m, 1378 w, 1058 m, 833 w, 725 w.

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (t, *J*=12 Hz, 6 H, 2 CH₃), 1.12-1.53 (m, 16 H, 8 CH₂), 2.67 (s, 2 H, CH₂-NH₂), 3.62 (s, 2 H, CH₂-OH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (2 CH₃), 22.7 (2 CH₂), 32.0 (2 CH₂), 32.8 (2 CH₂), 33.2 (2 CH₂), 39.4 (quart. C), 50.2 (CH₂-NH₂), 71.5 (CH₂-OH).

MS (70 eV): *m/z* (%): 227 (27), 226 (11), 168 (24), 157 (9), 156 (11), 140 (20), 137 (11), 126 (17), 113 (15), 112 (60), 98 (14), 97 (46), 96 (29), 86 (20), 84 (31), 83 (15), 71 (23), 70 (32), 69 (40), 57 (62), 56 (100), 55 (45).

7.11 *N,N'*-Bis-(2,2-Dimethylpropan-1-ol)-perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid)

49a

10 g Imidazol und 0.65 g (1.67 mmol) Perylen-3,4;9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid erhitzt man auf 140 °C. Dazu gibt man 0.40 g (3.54 mmol) 2-Aminomethyl-2-methyl-propanol und lässt zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren. Die Reaktion wird durch Zugabe von 100 ml 2 N HCl abgebrochen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und anschließend 30

Minuten in 10 proz. K_2CO_3 -Lösung gekocht, wieder abgesaugt, mit dest Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält einen dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 0.55 g (58 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3451 cm^{-1} br. (O-H), 2955 s, 2931 s, 2861 s, 1698 s, 1651 s, 1594 s, 1578 m, 1442 m, 1404 m, 1337 s, 1253 m, 1027 w, 811 m, 749 w.

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (I_{rel}) = 527.7 (1.0), 491.0 (0.64), 460.1 (0.28).

Fluoreszenz ($CHCl_3$): λ_{max} = 534.5, 576.4

MS (70 eV): m/z (%): 563 (25), 562 (67) [M^+], 546 (11), 545 (10), 533 (18), 532 (50), 531 (14), 489 (14), 477 (23), 460 (16), 429 (14), 419 (14), 418 (51), 405 (49), 404 (100), 393 (14), 392 (60), 391 (54), 390 (54), 373 (17), 348 (24), 345 (17), 320 (17), 248 (18), 124 (20).

[$C_{34}H_{30}N_2O_6$] Ber.:562.2102; Gef.: 562.2085

7.12 *N,N'*-Bis-(2-ethyl-2-methylbutan-1-ol)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid) 49b

Wie 4.4.11 werden mit 20 g Imidazol, 0.78 g (2.00 mmol) Perylen-3,4;9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid und 0.59 g (4.50 mmol) 2-Aminomethyl-2-ethyl-butanol umgesetzt und aufgearbeitet.

Man erhält einen dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 1.11 g (89 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3468 cm⁻¹ br. (O-H), 2964 w, 2932 w, 2880 w, 1698 s, 1649 s, 1594 s, 1578 m, 1441 m, 1337 s, 1253 m, 1073 w, 811 w, 754 w.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 528.8 (1.0), 491.8 (0.60), 460.7 (0.24).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 537.5, 578.0.

MS (70 eV): m/z (%): 619 (27), 618 (63) [M^+], 589 (23), 588 (53), 556 (18), 555 (39), 553 (18), 505 (24), 488 (13), 474 (13), 419 (15), 418 (50), 405 (47), 404 (100), 392 (15), 391 (44), 390 (56), 373 (20), 345 (19), 69 (14), 55 (20).

[C₃₈H₃₈N₂O₆] Ber.: 618.2727; Gef.: 618.2708

7.13 *N,N'*-Bis(2-methyl-2-propylpentan-1-ol)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 49c

Wie 4.4.11 werden mit 50 g Imidazol, 3.92 g (10.0 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid und 3.58 g (22.5 mmol) 2-Aminomethyl-2-propyl-pentanol umgesetzt und aufgearbeitet.

Man erhält einen roten metallisch glänzenden Feststoff.

Ausbeute: 6.06 g (89 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ br. (O-H), 2959 m, 2931 m, 2871 w, 1697 s, 1652 s, 1594 s, 1578 m, 1442 w, 1404 m, 1338 s, 1253 m, 1045 w, 1016 w, 811 w, 750 w.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 528.7 (1.0), 491.8 (0.60), 460.4 (0.26).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 536.5, 579.9.

MS (70 eV): m/z (%): 675 (28), 674 (61) [M^+], 645 (24), 644 (51), 614 (13), 597 (15), 533 (20), 516 (16), 419 (15), 418 (49), 405 (48), 404 (100), 392 (16), 391 (40), 390 (54), 373 (13).

[C₄₂H₄₆N₂O₆] Ber.: 674.3353; Gef.: 674.3344

**7.14 *N,N'*-Bis-(2-methyl-2-butyl-1-hexanol)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid)
49d**

Wie **4.4.11** werden 20 g Imidazol, 0.78 g (2.00 mmol) Perylen-3,4;9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid und 0.85 g (4.50 mmol) 2-Aminomethyl-2-butyl-hexanol umgesetzt und aufgearbeitet.

Man erhält einen roten metallisch glänzenden Feststoff.

Ausbeute: 1.21 g (82 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3448 cm⁻¹ br. (O-H), 2956 m, 2931 m, 2869 m, 1697 s, 1652 s, 1594 s, 1578 m, 1442 m, 1404 m, 1338 s, 1252 m, 1025 w, 811 w, 749 w.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 528.7 (1.0), 491.8 (0.60), 460.5 (0.21).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 536.8, 579.5.

MS (70 eV): *m/z* (%): 730 (11) [*M*⁺], 674 (26), 644 (20), 618 (19), 505 (24), 488 (13), 429 (13), 418 (30), 406 (14), 405 (50), 404 (100), 403 (13), 392 (27), 391 (60), 390 (93), 376 (13), 373 (23), 346 (14), 345 (19), 69 (14), 56 (20), 55 (28).

[C₄₆H₅₄N₂O₆] Ber.: 730.3979; Gef.: 730.3995

**7.15 *N,N'*-Bis(2-methyl-2-pentyl-1-heptanol)perylene-3,4;9,10-bis(dicarboximid)
49e**

Wie **4.4.11** werden 20 g Imidazol, 0.78 g (2.00 mmol) Perylen-3,4;9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid und 1.03 g (4.50 mmol) 2-Aminomethyl-2-pentyl-heptanol umgesetzt und aufgearbeitet.

Man erhält einen roten metallisch glänzenden Feststoff.

Ausbeute: 1.35 g (85 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3446 cm⁻¹ br. (O-H), 2960 w, 2932 w, 2867 w, 1772 s, 1741 s, 1697 s, 1649 m, 1594 s, 1439 w, 1405 m, 1337 m, 1300 m, 1024 m, 810 w, 735 w.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (*I*_{rel}) = 528.8 (1.0), 491.3 (0.60), 460.2 (0.22).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} = 535, 577.

MS (70 eV): *m/z* (%): 789 (45), 787 (81) [*M*⁺], 757 (34), 756 (62), 590 (16), 589 (37), 588 (13), 572 (14), 559 (20), 558 (15), 419 (13), 418 (40), 406 (20), 405 (72), 404 (100) [*M*⁺ - 2], 403 (13), 393 (13), 392 (42), 391 (75), 390 (62), 373 (14), 69 (18), 57 (14), 56 (22), 55 (26).

[C₅₀H₆₂N₂O₆] Ber.: 787.4604 ; Gef.: 787.4595

8 Synthese von Perylen-bis(dicarboximid)-Farbstoffen mit Mesogenen und reaktiven Doppelbindungen

8.1 *N*-[4-[4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy)phenylcarbonyloxy]phenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid 51

100 mg (150 μmol) *N*-(4-Hydroxyphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 60.0 mg (240 μmol) 4-(2-Methacryloyloxy-ethoxy)-benzoesäure, mit 50.0 mg (190 μmol) Tetramethylfluoroformamidinium-hexafluorophosphat (TFFH), und mit 50.0 mg (380 μmol) Diisopropylethylamin (DIEA) in Dimethylformamid unter Schutzgas (N_2) zunächst 10 min bei 0 °C, dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 6 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zum Reaktionsansatz Wasser gegeben und das ausgefällte Produkt abgesaugt und getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck.

Ausbeute: 50 mg (37 %), dunkelroter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl_3 / Ethanol 30:1): 0.71.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2927 m, 2856 w, 1698 s, 1659 s, 1595 s, 1579 w, 1510 m, 1457 vw, 1434 vw, 1405 w, 1344 s, 1255 s, 1203 m, 1166 s, 1069 w, 965 vw, 853 w, 812 m, 747 w.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, 6 H, CH_3), 1.24 (m, 16 H, CH_2), 1.67 (s, 3 H, CH_3), 1.89 (m, 2 H, CH_2), 2.26 (m, 2 H, CH_2), 4.34 (t, 2 H, O- CH_2), 4.56 (t, 2 H, O- CH_2), 5.18 (m, 1 H, N-CH), 5.62 (d, 1 H, CH), 6.17 (d, 1 H, CH), 7.03 (dd, 2 H, ar. H), 7.42 (dd, 2 H, ar. H), 7.45 (dd, 2 H, ar. H), 8.19 (dd, 2 H, ar. H), 8.60-8.72 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 18.8 (CH_3), 23.0 (2 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 55.3 (N-CH), 63.2 (O- CH_2), 66.6 (O- CH_2), 114.9 (ar. CH), 123.1 (ar. CH), 123.5 (ar. CH), 123.7 (ar. CH), 126.7 (=CH $_2$), 127.2 (ar. C), 128.1

(ar. C), 130.2 (ar. CH), 132.2 (ar. CH), 132.8 (ar. CH), 134.8 (ar. C), 135.6 (ar. C), 156.3 (ar. C), 164.3 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 896 (4) [M^+], 665 (13), 484 (7), 483 (22), 482 (38), 481 (4), 373 (14), 233 (36), 113 (100), 72 (13).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 463 (20500), 490 (41800), 527 (51600).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{Exc.}} = 490 \text{ nm}$, $c = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 86 \%$ bez. S-13.

8.2 Darstellung von *N*-[4-[4-(6-Methacryloyloxy-hexyloxy)phenylcarbonyloxy]-phenyl]-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **52**

100 mg (150 μmol) *N*-(4-Hydroxyphenyl)-*N'*-(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid werden mit 70.0 mg (230 μmol) 4-(6-Methacryloyloxy-hexyloxy)-benzoesäure, mit 50.0 mg (190 μmol) Tetramethylfluoroformamidinium-hexafluorophosphat (TFFH), und mit 50.0 mg (380 μmol) Diisopropylethylamin (DIEA) in Dimethylformamid unter Schutzgas (N₂) zunächst 10 min bei 0 °C, dann eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 6 Stunden auf 80 °C ergitzt. Nach dem Abkühlen wurde zum Reaktionsansatz Wasser gegeben und das ausgefällte Produkt wurde abgenutscht und getrocknet.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und auf eine mit Kieselgel befüllte MPLC-Chromatographiesäule aufgetragen. Als Laufmittel verwendet man ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/ Ethanol 20 : 1, bei durchschnittlich 10 bar Druck.

Ausbeute: 65 mg (47 %), roter Feststoff.

R_f (Kieselgel, CHCl₃ / Ethanol 30:1): 0.74.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2926 m, 2856 w, 1697 s, 1657 s, 1594 s, 1578 m, 1511 m, 1434 vw, 1405 w, 1344 s, 1255 s, 1202 m, 1165 s, 1071 w, 1009 vw, 852 w, 811 m, 747 w.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, 6 H, CH_3), 1.24 (m, 16 H, CH_2), 1.74 (s, 3 H, CH_3), 1.57 (m, 8 H, CH_2), 1.87 (m, 2 H, CH_2), 2.26 (m, 2 H, CH_2), 4.07 (t, 2 H, O- CH_2), 4.18 (t, 2 H, O- CH_2), 5.19 (m, 1 H, N-CH), 5.56 (d, 1 H, CH), 6.11 (d, 1 H, CH), 7.00 (dd, 2 H, ar. H), 7.42 (dd, 2 H, ar. H), 7.45 (dd, 2 H, ar. H), 8.18 (dd, 2 H, ar. H), 8.60-8.72 (m, 8 H, ar. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.4$ (2 CH_3), 18.7 (CH_3), 23.0 (2 CH_2), 26.1 (1 CH_2), 26.2 (1 CH_2), 27.4 (2 CH_2), 29.0 (1 CH_2), 29.4 (1 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 32.2 (2 CH_2), 32.8 (2 CH_2), 55.3 (N-CH), 65.0 (O- CH_2), 68.5 (O- CH_2), 114.7 (ar. CH), 123.1 (ar. CH), 123.4 (ar. CH), 123.6 (ar. CH), 125.7 (=CH $_2$), 126.9 (ar. C), 129.8 (ar. C), 130.2 (ar. CH), 132.1 (ar. CH), 132.8 (ar. CH), 134.8 (ar. C), 135.3 (ar. C), 151.6 (ar. C), 164.8 (NC=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 952 (1) [M^+], 665 (5), 484 (4), 483 (12), 482 (21), 481 (3), 373 (7), 290 (9), 289 (100), 121 (7).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 459 (18900), 490 (50200), 527 (82800).

Fluoreszenzquantenausbeute ($\lambda_{\text{Exc.}} = 490 \text{ nm}$, $c = 4.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$): $\Phi = 100\%$ bez. S-13.

8.3 Synthese von *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(hexan-6-ol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 36

2.01 g (3.49 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-perylene-3,4-carboximid-9,10-anhydrid und 0.49 g (4.18 mmol) 6-Amino-hexan-1-ol werden vorgelegt und mit 10 g Imidazol vermennt. Die Mischung wird unter Rühren 1.5 h auf 140 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 100 ml einer Mischung aus Eisessig und 2 N HCl im Verhältnis 1:1 abgebrochen. Der ausgefallene rote Niederschlag wird abgesaugt, mit reichlich verdünnter Salzsäure nachgewaschen und bei 110 °C getrocknet. Zur Reinigung wird das Produkt in möglichst wenig Chloroform aufgenommen und auf eine mit Silicagel gefüllte Chromatographiesäule

aufgetragen. Der Farbstoff wird mit einer Mischung aus CHCl_3 und MeOH 100 : 1 als erste, intensiv rote Bande eluiert.

Man erhält das Produkt als roten Feststoff.

Ausbeute: 1.99 g (85 %)

R_f (Kieselgel/ CHCl_3): 0.44

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3437 m br., 2927 m, 2857 m, 1727 m, 1697 s, 1657 vs, 1595 m, 1578 w, 1508 vw, 1439 w, 1404 m, 1342 s, 1252 m, 1176 w, 1126 vw, 1107 vw, 1090 vw, 1037 vw, 852 w, 810 m, 746 m, 627 vw, 433 vw.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (t, J = 6 Hz, 6 H, CH_3), 1.6 (m, 30 H, CH_2), 3.67 (t, J = 9 Hz, α - CH_2), 4.15 (t, J = 6 Hz, 2 H, CH_2 -OH), 5.18 (q, 1 H, α -CH), 8.39 (m, 8 H, $\text{CH}_{\text{aromat.}}$).

^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 22.6 (CH_2), 25.3 (CH_2), 26.7 (CH_2), 27.0 (CH_2), 28.0 (CH_2), 29.3 (CH_2), 31.8 (CH_2), 32.4 (CH_2), 32.6 (CH_2), 40.4 (CH_2 -N), 54.9 (CH -N), 62.8 (CH_2 -OH).

MS (70 eV): m/z (%): 714 (26), 673 (38), 672 (75) [M^+], 655 (16), 533 (21), 532 (40), 492 (31), 491 (100), 490 (132), 473 (18), 405 (17), 404 (51), 403 (20), 392 (29), 391 (83) 390 (117), 373 (21), 346 (16), 345 (17), 55 (23).

Fluoreszenzquantenausbeute: Φ = 100 % bez. S-13

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (I_{rel}) = 459 (0.22), 490 (0.60), 526 (1.00).

C₄₃H₄₈N₂O₅ [672.85]:	Ber.:	C 76.76	H 7.19	N 4.16
	Gef.:	C 76.48	H 7.18	N 4.16

8.4 *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(2-methylacrylsäurehexylester)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 44

8.17 g (12.14 mmol) *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(hexan-6-ol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden in 300 ml trockenem Toluol gelöst. In die rote Lösung gibt man 1.64 g (15.7 mmol \approx 1.5 ml) Methylacrylsäurechlorid und 1.59 g (15.7 mmol \approx 2.2 ml) Triethylamin und lässt die Lösung über Nacht rühren. Man fügt weitere 4 ml Methylacrylsäurechlorid zu, wobei man eine geringe Rauchentwicklung beobachtet. Nach 3 h werden 4 ml Methylacrylsäurechlorid zugesetzt und die Lösung eine weitere Nacht gerührt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. In einer fraktionierten Chromatographie wird das Produkt in einem Gemisch aus CHCl₃/Aceton = 100:1 als zweite, tiefrote Bande eluiert.

Man erhält einen rot-violetten Feststoff.

Ausbeute: 2.97 g (33 %)

R_f(Kieselgel/CHCl₃): 0.36

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3438 cm⁻¹ m br, 3096 w, 2954 s, 2927 s, 2857 m, 1697 s, 1657 s, 1595 s, 1578 m, 1507 w, 1438 m, 1404 m, 1341 s, 1298 m, 1252 m, 1174 m, 1125 v, 1107 w, 1090 w, 1012 vw, 956 w, 851w, 810 s, 746 s, 627 w, 593 w, 432 w.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (m, 6H, CH₃), 1.21-1.48 (m, 24 H, CH₂), 1.49-1.74 (m, 2 H, -CH₂), 1.85-1.98 (m, 5 H, CH₂, CH₃) 2.17-2.27 (m, 2 H, -CH₂), 4.13-4.18 (m, 4 H,

CH₂), 5.08-5.17 (m, 1 H, CH), 5.53 (d, 1 H, $J = 10$ Hz, CH₂), 5.09 (d, 1 H, $J = 9$ Hz, CH₂), 8.36-8.57 (m, 8 H, Perylen).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.0, 17.3, 21.6, 24.7, 25.9, 27.0, 27.4, 28.2, 28.7, 29.9, 30.8, 31.4, 33.5, 39.4, 41.3, 45.0, 53.8, 63.8, 121.8, 121.9, 122.0, 122.0, 124.2, 124.7, 125.1, 128.1, 128.4, 130.1, 130.6, 133.4, 135.5, 162.1, 163.4, 166.5$.

MS (70 eV): m/z (%): 743 (4), 742 (17), 741.4 (50), 740.6 (98) [M⁺], 725 (3), 724 (7), 723 (12), 714 (4), 656 (5), 655 (8), 585 (4), 573 (4), 572 (3), 571 (5), 561 (5), 560 (19), 559 (50), 558 (100), 542 (4), 541 (7), 532 (5), 491 (3), 490 (5), 489 (8), 474 (3), 473 (5), 431 (3), 418 (3), 417 (5), 416 (3), 415 (4), 406 (3), 405 (13), 404 (36), 403 (21), 393 (3), 392 (16), 391 (58), 390 (77), 376 (4), 375 (3), 374 (4), 373 (11), 347 (4), 346 (8), 345 (10), 321 (2), 320 (4), 302 (3), 275 (2), 97 (3), 83 (4), 81 (4), 70 (4), 69 (20), 67 (4), 57 (3), 56 (5), 55 (17), 54 (4).

C₄₇H₅₂N₂O₆ [740.6] Ber.: C 76.19 H 7.07 N 3.78

Gef.: C 75.83 H 7.04 N 3.60

8.5 *N*-(1-Butyl-pentyl)-*N'*-(2-methylacrylsäurehexylester)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 46

1.70 g (2.70 mmol) *N*-(1-Butyl-pentyl)-*N'*-(hexan-6-ol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden in 100 ml trockenem Toluol gelöst. In die rote Lösung gibt man 1.30 ml (13.5 mmol) Methylacrylsäurechlorid und 1.09 g (13.5 mmol) Triethylamin und lässt die Lösung über Nacht rühren. Man fügt weitere 4 ml Methylacrylsäurechlorid zu, wobei man eine geringe Rauchentwicklung beobachtet. Nach 3 h werden 4 ml Methylacrylsäurechlorid zugesetzt und die Lösung eine weitere Nacht gerührt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. In einer fraktionierten Chromatographie wird das Produkt in einem Gemisch aus CHCl₃/Aceton = 100:1 als zweite, tiefrote Bande eluiert.

Man erhält einen rot-violetten Feststoff.

Ausbeute: 0.72 g (33 %)

R_f (Kieselgel/ CHCl_3): 0.39

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3436 cm^{-1} m br, 3094 w, 2950 s, 2931 s, 2859 m, 1695 s, 1650 s, 1592 s, 1579 m, 1502 w, 1435 m, 1402 m, 1342 s, 1295 m, 1255 m, 1177 m, 1125 v, 1107 w, 1090 w, 1012 vw, 956 w, 851w, 810 s, 746 s, 627 w, 593 w, 432 w.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (m, 6H, CH_3), 1.21-1.46 (m, 16 H, CH_2), 1.49-1.72 (m, 2 H, $-\text{CH}_2$), 1.85-1.98 (m, 5 H, CH_2 , CH_3) 2.17-2.27 (m, 2 H, $-\text{CH}_2$), 4.12-4.19 (m, 4 H, CH_2), 5.07-5.15 (m, 1 H, CH), 5.53 (d, 1 H, J = 10 Hz, CH_2), 5.09 (d, 1 H, J = 10 Hz, CH_2), 8.35-8.58 (m, 8 H, Perylen).

8.6 Darstellungsversuch von *N,N'*-Bis-(methylacrylsäure-2-methyl-2-butylhexylester)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)

0.10 g (0.14 mmol) *N,N'*-Bis-(2,2-dibutyl-propanol)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden in 30 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.53 ml Triethylamin versetzt. In die rote Lösung gibt man 0.40 ml (0.38 mmol) Methylacrylsäurechlorid, wobei man eine geringe Rauchentwicklung beobachtet. Nach 2.5 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wenig Chloroform aufgenommen und auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen und mit Chloroform/Aceton 20:1 eluiert.

Man erhält wenig eines rot-orangen Feststoffs, der einen metallischen Glanz zeigt.

Ausbeute: 69.9 mg (59 %)

R_f (CHCl₃/Aceton = 20:1): 0.86

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 cm⁻¹ vs br., 2957 m, 2927 m, 2857 m, 2241 w, 2123 w, 1723 w, 1692 m, 1642 m, 1594 w, 1578 w, 1508 vw, 1445 w, 1404 w, 1370 vw, 1341 w, 1293 w, 1249 vw, 1152 m, 1118 vw, 1052 s, 1029 vs, 1006 vs, 856 vw, 826 m, 766 w, 623 vw, 588 vw, 484 w, 428 w.

MS (70 eV): m/z (%) 867 (10), 866 (16), 811 (10), 810 (23), 730 (10), 726 (8), 696 (11), 681 (8), 674 (16), 644 (12), 642 (10), 641 (14), 640 (19), 629 (13), 624 (8), 586 (9), 585 (15), 584 (9), 574 (9), 573 (20), 505 (12), 489 (13), 488 (15), 487 (16), 443 (10), 430 (8), 429 (14), 419 (10), 418 (25), 417 (12), 406 (11), 405 (46), 404 (100), 403 (26), 392 (21), 391 (60), 390 (85), 387 (8), 376 (9), 375 (9), 373 (21), 747 (7), 346 (13), 345 (16), 111 (8), 109 (11), 97 (20), 95 (15), 86 (22), 85 (13), 83 (22), 81 (20), 79 (7), 71 (20), 70 (9), 69 (40), 67 (13), 57 (32), 56 (20), 55 (40).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 460 (0.22), 491 (0.61), 528 (1.00).

Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{\max} (I_{rel}) = 535 (1.00), 578 (0.36), 630 (0.05).

8.7 *N,N'*-Bis-(hexan-1-ol)-perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 46b

1.00 g (8.53 mmol) Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) werden mit 1.40 g (3.56 mmol) 6-Amino-hexan-1-ol und 3 g Imidazol vermischt und auf 140 °C erwärmt. Nach 1.5 h Reaktionszeit wird die Reaktion durch die Zugabe von 100 ml einer Mischung aus Eisessig und 2 N HCl = 1:1 abgebrochen. Der braune Niederschlag wird abgesaugt und mit reichlich verdünnter Säure gewaschen. Man erhält einen schwarzen Feststoff, der auf Grund seiner extrem schlechten Löslichkeit nicht weiter gereinigt werden kann.

Ausbeute: 1.86 g (88 %)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3525 \text{ cm}^{-1}$ m br., 3096 w, 2933 s, 2857 m, 1693 vs, 1656 vs, 1614 w, 1595 vs, 1578 s, 1508 w, 1442 m, 1404 s, 1346 m, 1346 vs, 1305 w, 1263 m, 1182 w, 1161 w, 1128 w, 1088 m, 1056 m, 1038 w, 980 w, 857 w, 810 m, 794 w, 748 m, 665 w, 632 w, 590 w, 491 w, 436 w.

MS (70 eV): m/z (%): 591 (39), 590 (100), 560 (28), 491 (44), 490 (33), 473 (24), 418 (24), 405 (33), 404 (96), 392 (28), 391 (85), 390 (158), 376 (28), 373 (31), 346 (30), 345 (41), 275 (22), 249 (21), 81 (26), 40 (38).

9 Copolymerisation von Perylenderivaten

9.1 Darstellung eines *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-styrol) -perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid)/Styrol Copolymers

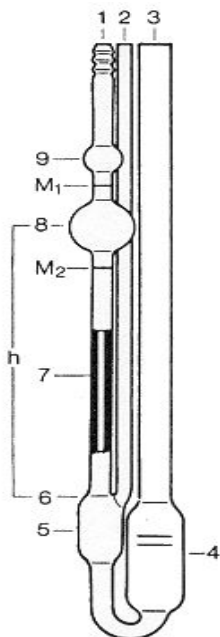
Frisch destilliertes Styrol (15 ml) wird vorgelegt und mit *N*-(1-Hexyl-heptyl)-*N'*-(4-vinylphenyl)-perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) **43b** versetzt bis eine leichte Färbung zu erkennen ist. Die leicht fluoreszierende Lösung wird mit 10 mg AIBN versetzt und auf 50 °C erhitzt. Man lässt mehrere Tage bis zur vollständigen Polymerisation rühren. Anschließend löst man das Produkt in Toluol und fällt mit EtOH. Das Polymer wird abgetrennt. Diese Prozedur wiederholt man bis die überstehende Lösung nicht mehr gefärbt ist. Anschließend wird das Polymer im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung: hellroter, elastischer Feststoff gelbe Fluoreszenz

Dotierungsgrad: 10^{-6} mol/l nach UV/Vis Auswertung

Molekülmasse: 239000 g/mol.

Bestimmung der Kettenlänge des Perylen-Styrol-Copolymers



1.0 g des Polymers wird am Tag vor der Messung in einen 100-ml-Meßkolben eingewogen und in Toluol gelöst. Von dieser Stammlösung werden 5, 10, 15 und 20 ml in einen 25-ml-Meßkolben abpipetiert und auf 25 ml aufgefüllt. Nun werden etwa 15 ml der Stammlösung über Rohr **3** in das Vorratsgefäß **4** des trockenen Viskosimeters eingefüllt und 30 min auf 25° C temperiert. Dann wird die Durchlaufzeit so oft gemessen, bis reproduzierbare Werte erhalten werden. Die Durchlaufzeiten der verdünnten Lösungen sowie des reinen Lösungsmittels werden in gleicher Weise bestimmt.

Für jede Lösung wird nun η_{sp} bestimmt und daraus durch Division durch die Konzentration der Quotient η_{sp}/c ermittelt. c wird dabei in [g/ml] angegeben. η_{sp}/c wird gegen c aufgetragen und auf $c=0$ extrapoliert. Aus

der erhaltenen Viskositätszahl wird durch Vergleich mit der Eichkurve das Molekulargewicht bestimmt.

9.2 Darstellung des Copolymers für die Verdünnungsreihe

Zur Darstellung der Copolymeren wird zunächst Stammlösung 1 durch Auflösen von 100 mg (148 μmol) **43b** in 150 ml frisch destilliertem Styrol bereitet. 1 ml dieser Lösung wird auf 1:128 verdünnt, wodurch man Stammlösung 2 erhält. Von dieser wird wieder 1 ml auf 1:128 verdünnt, man erhält Stammlösung 3. Als Radikalstarter verwendet man eine Lösung von 100 mg α,α' -Azoisobutyronitril in 50.0 ml Styrol. Stammlösung und frisch destilliertes Styrol werden vermischt; die Mengen und Konzentrationen sind jeweils den Tabellen 9, 10 und 11 zu entnehmen. Allen Proben wird 1 ml Starterlösung zugesetzt. Die Proben werden über einen Zeitraum von ca. zwei Wochen bei 50 °C thermostatisiert und dadurch zur Polymerisation gebracht. Zur Reinigung von nicht einpolymerisiertem Farbstoff werden die fertigen Polymere jeweils in ca. 250 ml Toluol gelöst und durch Zugabe von ca. 100 ml Methanol wieder ausgefällt. Diese Prozedur wird dreimal wiederholt. Danach ist die überstehende Lösung farblos. Die Proben werden im Exsiccator bei ca. 5×10^{-2} mbar und anschließend im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Man erhält harte, transparente Kunststoffe, deren Farbe abhängig von der Konzentration des einpolymerisierten Farbstoffes von leuchtend orange bis farblos reicht.

III. Experimenteller Teil

Tabelle 9: Monomerenkonzentrationen der ersten Verdünnungsreihe

Lfd. Nr.	Stamm- lsg. 1 [ml]	Styrol [ml]	n(Styrol) [mmol]	n(43b) [mol]	c ₀ (Styrol) [mmol/g]	c ₀ (43b) [mol/g]
1	20		183	19.8 μ	9.59	1.04 μ
2	16	15	278	15.8 μ	9.60	544 <i>n</i>
3	8	23	278	7.89 μ	9.60	272 <i>n</i>
4	4	27	278	3.95 μ	9.60	136 <i>n</i>
5	2	29	278	1.97 μ	9.60	68.0 <i>n</i>
6	1	31	287	987 <i>n</i>	9.60	33.0 <i>n</i>
7	0.5	31.5	287	493 <i>n</i>	9.60	16.5 <i>n</i>

Tabelle 10: Monomerenkonzentrationen der zweiten Verdünnungsreihe

Lfd. Nr.	Stamm- lsg. 2 [ml]	Styrol [ml]	n(Styrol) [mmol]	n(43b) [mol]	c ₀ (Styrol) [mmol/g]	c ₀ (43b) [mol/g]
8	16	15	278	123 <i>n</i>	9.60	4.25 <i>n</i>
9	8	23	278	61.7 <i>n</i>	9.60	2.13 <i>n</i>
10	4	27	278	30.8 <i>n</i>	9.60	1.06 <i>n</i>
11	2	29	278	15.4 <i>n</i>	9.60	532 <i>p</i>
12	1	31	287	7.71 <i>n</i>	9.60	258 <i>p</i>
13	0.5	31.5	287	3.86 <i>n</i>	9.60	129 <i>p</i>

Tabelle 11: Monomerenkonzentrationen der dritten Verdünnungsreihe

Lfd. Nr.	Stamm- lsg. 3 [ml]	Styrol [ml]	n(Styrol) [mmol]	n(43b) [mol]	c ₀ (Styrol) [mmol/g]	c ₀ (43b) [mol/g]
14	16	15	278	964 <i>p</i>	9.60	33.3 <i>p</i>
15	8	23	278	482 <i>p</i>	9.60	16.6 <i>p</i>
16	4	27	278	241 <i>p</i>	9.60	8.32 <i>p</i>
17	2	29	278	120 <i>p</i>	9.60	4.14 <i>p</i>
18	1	31	287	60.2 <i>p</i>	9.60	2.01 <i>p</i>
19	0.5	31.5	287	30.1 <i>p</i>	9.60	1.01 <i>p</i>

Um ein vernetztes Copolymer herzustellen werden 4.00 ml von Stammlösung 1, 11.5 ml (100 mmol) frisch destilliertes Styrol, 1.43 ml (10.0 mmol) frisch destilliertes Divinylbenzol und 3.00 ml Starterlösung innig vermischt und im Trockenschrank bei 70 °C über einen Zeitraum von fünf Tagen zur Polymerisation gebracht. Man erhält ein transparentes, orange gefärbtes Polymer, welches sehr hart ist.

Ein weiteres Copolymer wird aus 5.00 mg (7.41 µmol) **43b**, 10.0 ml (94.2 mmol) frisch destilliertem Methylmethacrylat und 2.00 ml Starterlösung dargestellt. Da sich **43b** nicht in MMA löst, wird dem Reaktionsgemisch als Lösungsmittel ca. 5 ml Toluol zugesetzt. Die Polymerisation wird im Trockenschrank bei 70 °C durchgeführt. Hierbei verdunstet das Lösungsmittel und man erhält das Copolymer. Dieses wird zur Reinigung von nicht einpolymerisiertem Farbstoff dreimal in Toluol gelöst und jeweils mit Methanol wieder ausgefällt. Den orangenen Kunststoff trocknet man im Trockenschrank.

V. Literaturverzeichnis

- ¹ H. Biedermann, *Knaurs Lexikon der Symbole*, Droemer Verlag, München **1989**, 366.
- ² J. Weiß, M. Strzysch, *Der Brockhaus*, F. A. Brockhaus, Leipzig, Mannheim **1998**.
- ³ H. Zollinger, *Color Chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2. Aufl., VCH Weinheim, **1991**.
- ⁴ F. Füller, *Chemisches Praktikum*, Buchner Verlag, Bamberg **1980**, **116**.
- ⁵ W. Herbst, K. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*, VCH Weinheim, **1987**.
- ⁶ Ricoh Co. Ltd. (Erf. A. Suzuki, N. Mochizuki, M. Morohoshi), GB A-2195032 (**1988-03-23**), [*Chem. Abstr.* **1988**, 109, P201595r].
- ⁷ Danichiseika Color and Chemicals Mfg. Co. Ltd. (Erf. S. Oki, T. Hosada, A. Yoshida), JP 6381358 (10.10.**1986**), [*Chem. Abstr.* **1988**, 109, P201392x].
- ⁸ M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, H. Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7988-7996.
- ⁹ H. G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys. B* **1989**, B 48, 449-452.
- ¹⁰ H. Zollinger, *Color Chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, 2. Aufl., VCH Weinheim, **1991**.
- ¹¹ H. Langhals, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1980**, 28, 716-718.
- ¹² M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W.A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63-65.
- ¹³ BASF AG (Erf. K. H. Etzbach, F. Graser, D. Dorn, W. Ditter), DE-A-3148206 (**1981-12-05**), [*Chem Abstr.* **1983**, 99, P149640k].
- ¹⁴ M. Kardos, DRP 276357, 1913 [M. Kardos in *Fortschritte der Teerfarben* (Hrsg. P. Friedländer), Springer-Verlag, Berlin **1917**, 12, 4935].
- ¹⁵ H.R. Schweizer, *Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*, Springer-Verlag, Berlin **1964**, 385.
- ¹⁶ BASF-AG, „Kompetenz Perylen-Chemie“, zu finden unter <http://www.basf.de/de/corporate/innovationen/fakten>, Mai **1999**.
- ¹⁷ S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230.
- ¹⁸ P. Blanke, *Dissertation*, Universität München **2002**.
- ¹⁹ B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267.
- ²⁰ H. Langhals, H. Jascke, P. von Unold, U. Ring, *Journ. Inform. Rec* **2000**, 72, 195-210.

- ²¹ TU Chemnitz, „*Historie – Die bewegende Geschichte von Bild und Ton*“, zu finden unter <http://www.tu-chemnitz.de/phil/videostudio>, November **2003**.
- ²² J. Halpern, G. W. Brady, C. A. Winkler, *Can. J. Research*, **1950**, 28B, 140-155.
- ²³ F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- ²⁴ O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- ²⁵ H. Aoki, Y. Onogi, J. White, J. F. Fellers, *Technical Papers – Society of Plastics Engineers*, **1979**, 25, 642-645.
- ²⁶ B. Drapp, *Dissertation*, Universität Tübingen **2001**.
- ²⁷ V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.*, **1900**, 130, 1322-1324.
- ²⁸ H. Langhals, G. Range, E. Wistuba, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3813.
- ²⁹ S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225.
- ³⁰ M. Czerny, J. Malek, M. Capka, V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1969**, 34, 1033.
- ³¹ L. Deffet, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1929**, 38, 47.
- ³² H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641-4645.
- ³³ H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 529-535.
- ³⁴ M. Speckbacher, *Dissertation*, Universität München **2000**.
- ³⁵ H. Tröster, *Dyes Pigm.* **1984**, 5, 171-177.
- ³⁶ J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 280, 263-291.
- ³⁷ H. W. Pinnick, *Org. React.* **1990**, 38, 655-792.
- ³⁸ H. Langhals, *Chem. Ind. (Düsseldorf)***1990**, 113/6, 56-60; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, 122620z.
- ³⁹ S. Mayer, *Dissertation*, Universität Wuppertal **2000**.
- ⁴⁰ K. Buse, „*Optische Telekommunikation – aktuelle Herausforderungen*“, zu finden unter <http://lxsa.physik.uni-bonn.de/hertz/Papers/lehrer102001-2.pdf>, Mai **2001**.
- ⁴¹ H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 497-499; *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 478-480.
- ⁴² H. Langhals, T. Potrawa, *Chimia* **1990**, 44, 62-67.
- ⁴³ H. Langhals, S. Demming, H. Huber, *Spektrochim. Acta* **1988**, 44A, 1189-1194.
- ⁴⁴ C. Mao, Ch. Larson, S. A. Tucker, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **2002**, 22(2), 99-110.
- ⁴⁵ E. I. Kapinus, I. Kucherova, I. I. Dilung, *Khimicheskaya Fizika*, **1991**, 10(5), 614-620.
- ⁴⁶ R. Reiser, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität München **2003**.
- ⁴⁷ K. Fuchs, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität München **2003**.
- ⁴⁸ R. Schulz, *Dissertation*, Technische Universität Berlin **2000**.

- ⁴⁹ Römpp Chemie Lexikon, G. Thieme Verlag Stuttgart, New York 9. Auflage **1989**, S. 327.
- ⁵⁰ H. Zollinger, *Diazo Chemistry I – Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, 2. Aufl., VCH Weinheim, **1994**, 65ff.
- ⁵¹ H. Zollinger, *Diazo Chemistry I – Aromatic and Heteroaromatic Compounds*, 2. Aufl., VCH Weinheim, **1994**, 143ff.
- ⁵² W. Braun, A. Ernst, DE 1230946, 13.08.**1966**.
- ⁵³ W. Jona, *Dissertation*, Universität München **1998**.
- ⁵⁴ S. Kirner, *Dissertation*, Universität München **2000**.
- ⁵⁵ L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229-1244.
- ⁵⁶ H. Barlas, H. Parlar, D. Kotias, F. Korte, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37B, 486-489.
- ⁵⁷ L. Ebersson, L. Jönsson, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* **1978**, B32, 749-753.
- ⁵⁸ L. Ebersson, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* **1985**, B39, 343-356.
- ⁵⁹ G. Kaupp, A. Herrmann, *J. prakt. Chem.*, **1997**, 339, 256-260.
- ⁶⁰ M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, 46, 2339-2343.
- ⁶¹ R. Bolton, G. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, 15, 261-289.
- ⁶² S. Kirner, *Dissertation*, Universität München **1998**.
- ⁶³ F. Radner, *Acta Chem. Scand., Ser B.* **1983**, 37, 65.
- ⁶⁴ J. D. Hepworth, C. D. Gabbutt, B. M. Heron, *Colour Science '98, Volume 1: Dye and Pigment Chemistry*, Ed. J. Griffiths **1999**, 161.
- ⁶⁵ H. G. Heller, C. J. Morgan, M. J. Ottaway, *J. Chem. Soc Perkin Trans. I* **1995**, 1323-1325.
- ⁶⁶ M. Speckbacher, *Dissertation*, Universität München **2000**.
- ⁶⁷ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley New York, **1992**, 944-945.
- ⁶⁸ A. P. Glaze, H. G. Heller, J. Whittall, *J. Chem. Soc Perkin Trans.* **1992**, 591-594.
- ⁶⁹ S. Kalinin, M. Speckbacher, H. Langhals, L. B.-Å. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 172-174.
- ⁷⁰ T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen* 1. Aufl., Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1951**.
- ⁷¹ T. Förster, *Naturwissenschaften* **1946**, 166-175.
- ⁷² H. Langhals, S. Saulich, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5630-5634.
- ⁷³ H. Langhals, S. Saulich, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 595-697.
- ⁷⁴ H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Chem.* **2000**, 365-380.
- ⁷⁵ E. Selbertinger, *Dissertation*, Universität München **1995**.

- ⁷⁶ Merck KGaA, „Die Geschichte der Flüssigkristalle“, zu finden unter <http://pb.merck.de/servlet/PB/menu/1113370/index.html>, Mai **2003**.
- ⁷⁷ „TFT-Displays“, zu finden unter http://vision.informatik.tu-chemnitz.de/Downloads/CGI_2002_03/folien_vorlesung/add-on/TFT/tft.pdf. **2002**.
- ⁷⁸ A. Mosley, *Displays* **1998**, 14 (2), 67-73.
- ⁷⁹ H. Kawamoto, *The history of liquid-crystal displays, Proceedings of the IEEE* **2002**, 90 (4), 460-500.
- ⁸⁰ H. Hori, *A review of the historical development of LCD research, Oyo Butsuri* **1999**, 68 (4), 435-441.
- ⁸¹ T. Klabunde, U. Velten, „Liquid Crystals – Flüssigkristalle“, zu finden unter <http://www.bananapage.de>, Mai **2001**.
- ⁸² R. Steinstraesser, *Chemiker Zeitung*, **1971**, 95(15-16), 661-674.
- ⁸³ S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge Univ. Press., Cambridge, **1992**.
- ⁸⁴ K. Hiltrop, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1999**.
- ⁸⁵ B. Sparenberg, *Kunststoffe* **1999**, 89(10), 136-138.
- ⁸⁶ H. J. Mair, *Kunststoffberater* **1998**, 43(6), 14-18.
- ⁸⁷ H. Finkelmann, *Angewandte Chemie* **1987**, 99(9), 840-848.
- ⁸⁸ M. Ballauff, *Chemie in unserer Zeit* **1988**, 22(2), 63-68.
- ⁸⁹ K. H. Deimer, *Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1952**.
- ⁹⁰ L.A. Carpino, A. El-Faham, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5401.
- ⁹¹ W. Jona, *Dissertation*, Universität München **1998**.
- ⁹² H. Langhals, W. Jona, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 847-851.
- ⁹³ W. Weissflog, *Persönliche Mitteilung*, Halle, **2003**.
- ⁹⁴ C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Company Inc., **1970**
- ⁹⁵ Autorenkollektiv, *Organikum - Organisch Chemisches Grundpraktikum*, VEB Berlin, 15. Auflage, **1977**.
- ⁹⁶ H. Bastani-Oskoui, *Dissertation*, Universität München **1996**,
- ⁹⁷ Ciba-Geigy AG (Erf. F. Babler) CH 87-954, 13.03.**1987**.
- ⁹⁸ H. Langhals, F. Wetzel, *Publikation in Vorbereitung*.
- ⁹⁹ T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 167-187
- ¹⁰⁰ M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **1950**, 5, 259.

- ¹⁰¹ B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Band 1, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, **1988**, Band I, S. 114-154.
- ¹⁰² T. Fischer, R. Rosenhauer, *Präsentationen im Rahmen der INCELL Tagung in Kopenhagen, Golm und Halle*; **2002/2003**.
- ¹⁰³ Hoechst AG (Erf. E. Spitschka, H. Tröster), D.O.S. 3008420, 5.3.1980, [*Chem. Abstr.* **1982**, 96, P 8149h].
- ¹⁰⁴ L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229.

Curriculum Vitae

Fritz Wetzel, geb. 03.06.1970 in Freising, verheiratet, ein Kind.

Schulbildung

- 1976-1980** Grundschule St. Lantpert Freising
1980-1986 Josef-Hofmiller Gymnasium Freising
1989-1990 Berufsaufbauschule Freising
1990-1992 Berufsoberschule München (Abitur)

Berufsausbildung

- 09/1986-08/1989** Ausbildung zum Kraftfahrzeugmechaniker (Gesellenbrief)

Wehrdienst

- 10/1992-10/1993** Ableistung des Grundwehrdienstes

Studium

- 11/1994-10/1995** TU München, Maschinenwesen
11/1995-07/2000 LMU München, Chemie (Diplom); Thema: Azofarbstoffe als Haptene für Immunoassays;
08/2000-dato Promotion Chemie, LMU München, Prof. Langhals, Thema: Synthese neuer Verbindungen auf Basis der Perylen-3,4:9,10-bis-dicarboximide für Anwendungen im Flüssigkristallbereich und als optische Schalter

Sprachkenntnisse

- Deutsch -Muttersprache
Englisch -in Wort und Schrift
Französisch -Grundkenntnisse

Berufserfahrung

- 08/2000-12/2003** Tätigkeit als Wissenschaftlicher Angestellter an der LMU München,
07/2002 Gründung der Firma LambdaChem GbR, Tätigkeit als Geschäftsführer Bereich F&E
07/2003 Sieger des Münchner Businessplan Wettbewerbs 2003